

507,315

Re PCT/PTO 10 SEP 2004

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
25. September 2003 (25.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 03/078496 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 18/40,  
18/65, 18/69, C09J 175/14

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/02576

(22) Internationales Anmeldedatum:  
13. März 2003 (13.03.2003)

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ZASCHKE, Bernd  
[DE/DE]; Am Hang 19, 01561 Schönfeld (DE).  
HOPPE, Andreas [DE/DE]; Querstrasse 6, 02991  
Lauta (DE). SCHUSTER, Marita [DE/DE]; Al-  
bert-Schweitzer-Strasse 25, 01968 Senftenberg (DE).  
WENZEL, Marion [DE/DE]; Am Schloss 5 A, 32351  
Stemwede-Haldem (DE). WAGNER, Klaus [DE/DE];  
Karlstrasse 37, 49419 Wagenfeld (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

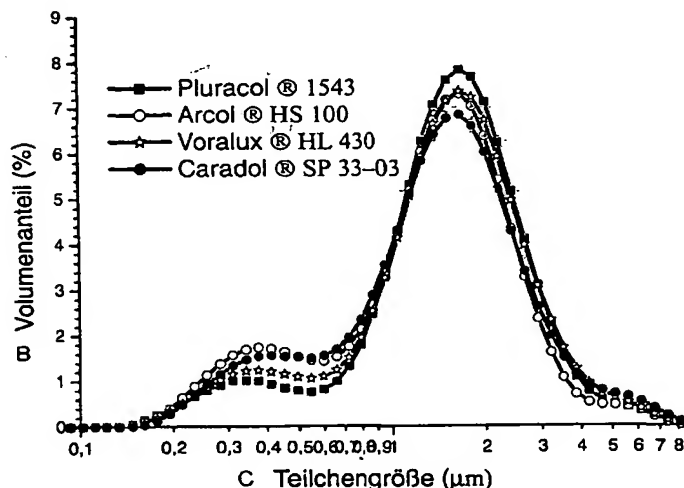
(30) Angaben zur Priorität:  
102 11 669.5 15. März 2002 (15.03.2002) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: GRAFT POLYOLS WITH A BIMODAL PARTICLE SIZE DISTRIBUTION AND METHOD FOR PRODUCING  
GRAFT POLYOLS OF THIS TYPE, IN ADDITION TO THE USE THEREOF FOR PRODUCING POLYURETHANES

(54) Bezeichnung: GRAFTPOLYOLE MIT BIMODALER TEILCHENGRÖSSENVERTEILUNG UND VERFAHREN  
ZUR HERSTELLUNG SOLCHER GRAFTPOLYOLE SOWIE DEREN VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON  
POLYURETHANEN

A Graftpolyole mit einer breiten Teilchengrößenverteilung  
(teilweise mit Schulter)



A...GRAFT POLYOLS WITH A BROAD PARTICLE SIZE  
DISTRIBUTION (IN PART COMPRISING A SHOULDER)  
B...VOLUMETRIC FRACTION (%)  
C...PARTICLE SIZE (µM)

(57) Abstract: The invention relates to graft polyols with a bimodal particle size distribution and a total solid content of between 5 and 65 wt. %. Said polyols contain small particles with a particle diameter of between 0.05 and 0.7 µm and large particles with a particle diameter of between 0.4 and 5.0 µm, whereby the peaks of the large and small particles measured during a representation according to the light-scattering analysis method do not overlap. The total solid content with the defined particle sizes consists of a volumetric fraction of between 5 and 45 % small particles and a volumetric fraction of between 95 and 55 % large particles, said volumetric fractions totalling 100 %. The invention also relates to a method for producing graft polyols of this type and to the use thereof for producing polyurethanes.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



(74) **Gemeinsamer Vertreter:** BASF AKTIENGESSELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),

eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

---

(57) **Zusammenfassung:** Gegenstand der Erfindung sind Graftpolyole mit bimodaler Teilchengrößenverteilung und einem Gesamtfeststoffgehalt von 5 bis 65 Gew.-%, enthaltend kleine Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 0,05 bis 0,7  $\mu\text{m}$  und grosse Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 0,4 bis 5,0  $\mu\text{m}$ , wobei sich die bei der Darstellung mit der Methode der Lichtstreuungsuntersuchung gemessenen Peaks der grossen und kleinen Teilchen nicht überlappen, und einen Gesamtgehalt der Feststoffe mit den definierten Teilchengrößen, bestehend aus einem Volumenanteil von 5 bis 45 % kleinen Teilchen und einem Volumenanteil von 95 bis 55 % grossen Teilchen, wobei diese Volumenanteile sich zu 100 % ergänzen, sowie Verfahren zu deren Herstellung. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung solcher Graftpolyole zur Herstellung von Polyurethanen.

Graftpolyole mit bimodaler Teilchengrößenverteilung und Verfahren zur Herstellung solcher Graftpolyole sowie deren Verwendung zur Herstellung von Polyurethanen

5

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Graftpolyole mit bimodaler Teilchengrößenverteilung und Verfahren zur Herstellung solcher Graftpolyole  
10 sowie deren Verwendung zur Herstellung von Polyurethanen.

Graftpolyole, auch als Polymer Polyole bezeichnet, sind Dispersionen von Acrylnitril-Styren-Copolymeren in einem Polyetherol oder Polyesterol. Durch den Einsatz von Graftpolyolen  
15 bei der Herstellung von Polyurethanschaumstoffen kann das Schäumverhalten, insbesondere das Zellöffnungsverhalten, positiv beeinflusst werden. Aufgrund der dispergierten Phase, der Feststoffe im Graftpolyol, kommt es zur Härteerhöhung der Polyurethanschäume im Vergleich zu Schäumen, hergestellt ohne Graftpolyole.

20

Graftpolyole werden durch radikalische Polymerisation der Monomere Acrylnitril, Styren sowie optionell weiterer Monomere, eines Makromers, eines Moderators und unter Einsatz eines Radikal-Initiators, meist Azo- oder Peroxidverbindungen, in einem  
25 Polyetherol bzw. Polyesterol als kontinuierlicher Phase hergestellt.

Üblicherweise ist dies eine in situ Polymerisation von Acrylnitril, Styrol oder vorzugsweise Mischungen aus Styrol und Acrylnitril, z.B. im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 10:90, vorzugsweise  
30 70:30 bis 30:70, analog den Angaben der deutschen Patentschriften 1111394, 1222669 (US 3304273, 3383351, 3523093), 1152536 (GB 1040452) und 1152537 (GB 987618).

Als Trägerpolyole kommen Verbindungen mit mindestens einer  
35 Hydroxylgruppen-Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6, und einem mittleren Molekulargewicht von 300 bis 8000, vorzugsweise von 300 bis 5000, zur Anwendung. Die Hydroxylzahl der Polyhydroxylverbindungen beträgt dabei in aller Regel 20 bis 160 und vorzugsweise 28 bis 70.

40

Graftpolyole werden in kontinuierlichen Verfahren, unter Einsatz von Rührkesseln mit kontinuierlichem Zu- und Ablauf; Rührkesselskaskaden, Rohrreaktoren und Loopreaktoren mit kontinuierlichem Zu- und Ablauf, oder in diskontinuierlichen Verfahren, mittels  
45 eines Batch Reaktors oder eines Semi-Batch Reaktors, hergestellt.

Beim Semi Batch Verfahren wird nur ein Teil der Rohstoffe, die Reaktorvorlage, im Reaktor vorgelegt. Die restlichen Rohstoffe werden in einem oder mehreren Dosierströmen während der Reaktion in den Reaktor überführt. Durch die Semi Batch Fahrweise kann der Reaktionsverlauf, wie die Abführung der Reaktionswärme und die Teilchenbildung, besser kontrolliert werden. Üblicherweise werden bei der Herstellung von Graftpolyolen im Semi Batch Verfahren die restlichen Rohstoffe innerhalb von 60 bis 300 Minuten in den Reaktor dosiert, woran sich eine 5 bis 45 minütige Nachreaktionszeit anschließt.

Die Verwendung von Graftpolyolen bei der Herstellung von Polyurethanen ist aufgrund der speziellen Eigenschaften der Graftpolyole für viele Einsatzgebiete, wie beispielsweise für die Polstermöbel- und Automobilindustrie, wünschenswert. Für diese Einsatzgebiete werden jedoch niedrigviskose Graftpolyole benötigt, die sich beim Einsatz in Polyurethansystemen durch ein gutes Zellöffnungsverhalten sowie Fließverhalten in der Schaumform auszeichnen.

Ein Großteil der auf dem Markt erhältlichen Graftpolyole weist eine breite Teilchengrößenverteilung auf. Die Teilchengrößenverteilungen dieser Graftpolyole besitzen bei der Darstellung mit der Methode der Lichtstreuungsuntersuchung teilweise eine Schulter, was auf eine Überlagerung von Peaks mit unterschiedlicher Teilchengröße hinweist (vgl. Bild 1).

Graftpolyole mit einer breiten Teilchengrößenverteilung werden üblicherweise in kontinuierlichen Verfahren (WO 00/5971, US 6013731, EP 0640633, US 5268418, EP 365986) hergestellt. Kommen zweistufige Verfahren zum Einsatz, kann eine der beiden Stufen auch ein Semi Batch Verfahren sein.

In EP-B-698628 wird ein Verfahren zur Herstellung von Graftpolyolen mit breiter Teilchengrößenverteilung beschrieben. Das charakteristische dieses Prozesses ist, dass in der Reaktionsvorlage neben einem Trägerpolyol, einem Stabilisator und Isopropanol ein Graftpolyol eingesetzt wird, dessen Feststoffgehalt nur zu 0,25 bis 3,0 Gew.-% zum Feststoffgehalt des resultierenden Graftpolyols beiträgt.

EP-A-0786480 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Graftpolyolen mit einer engen Teilchengrößenverteilung, das sich dadurch auszeichnet, dass die Reaktionsvorlage aus einem Trägerpolyol, Stabilisator und einem Graftpolyol besteht, wobei der Feststoffgehalt des in der Reaktionsvorlage eingesetzten Graftpolyols zu mehr als 80 % aus dem Monomer Styren gebildet wird. Im weiteren Reaktionsverlauf werden durch radikalische Polymerisation weiterer Monomere, mit einem Styrenanteil von > 80 Gew.-%

unter Einsatz von Radikal-Initiatoren Graftpolyole mit enger Teilchengrößenverteilung gebildet.

Des Weiteren werden auch Graftpolyole mit einer deutlich  
5 separierten, bimodalen Teilchengrößenverteilung angeboten, wie beispielsweise Arcol® 1159 S und Alcupol® P 4311. Diese Graftpolyole weisen Volumenanteile von mehr als 70 % an kleinen Teilchen und weniger als 30 % an großen Teilchen auf. (vgl. Bild 2)

10

Polyurethanweichschäume, hergestellt unter Verwendung von Graftpolyolen mit solchen breiten Teilchengrößenverteilungen bzw. mit bimodalen Teilchengrößenverteilungen mit überwiegend kleinen Teilchen zeigen beim Verschäumen ein ungenügendes Zellöffnungs-

- 15 verhalten, was zu relativ geschlossenzelligen Schäumen führt. Bei der Herstellung von Polyurethanschäumen werden deshalb dem Reaktionsgemisch aus Isocyanat- und Polyol-Komponente spezielle Zellöffner-Polyole, das sind Polyole mit einem deutlich erhöhten Gehalt an Ethylenoxid-Gruppen in der Polymerkette, zugegeben.  
20 Beim Einsatz dieser Zellöffnerpolyole verringert sich jedoch die Härte der Polyurethanschäume.

- Graftpolyole mit hoher Viskosität führen zu Polyolkomponenten mit erhöhter Viskosität. Dadurch kann es zu Vermischungsproblemen mit  
25 niedrigviskosen Isocyanatkomponenten kommen. Außerdem ist bei Polyolkomponenten mit Viskositäten über 2000 mPas ein Verarbeiten auf Hochdruckdosiermaschinen nicht möglich.

- Eine niedrige Viskosität der Graftpolyole führt auch zu einer  
30 niedrigeren Viskosität des Reaktionsgemisches nach Verlassen des Mischkopfes, wodurch sich das Reaktionsgemisch besser in der Schaumform bzw. auf dem Schäumband verteilt. Dadurch kann die Ausbildung von Lunkern und Blasen durch eingeschlagene Luft, insbesondere bei komplizierten Schaumgeometrien (Automobilteppich-  
35 rückenhinterschäumung, Automobilsitzformen usw.), reduziert bzw. verhindert werden.

- Graftpolyole werden üblicherweise mit einem Feststoffgehalt von 30 bis 65 Gew.-% produziert. In vielen Polyurethananwendungen  
40 sind diese hohen Feststoffgehalte jedoch zum Erzielen des angestrebten Eigenschaftsniveaus nicht notwendig, so dass in den Polyolkomponenten weitere, nichtfeststoffhaltige Polyol zum Einsatz kommen. Die Herstellung von Graftpolyol-Mischungen mit reduziertem Feststoffgehalt aus hochgefüllten Graftpolyolen mit  
45 nichtfeststoffhaltigen Polyolen ist Stand der Technik und kann sowohl beim Kunden, aber auch beim Produzenten der Graftpolyole erfolgen. Beispiele für die Herstellung von solchen Graftpolyol-

Mischungen sind in den folgenden Patenten beschrieben:  
US 4814360, DE 3844048, US 4436843.

Mischungen aus zwei oder mehreren Graftpolyolen werden nur in  
5 wenigen Patenten beschrieben. So werden in US 6127443 zwei  
Polyole mit unterschiedlichen Molekulargewichten und unter-  
schiedlicher Funktionalität miteinander gemischt, um gezielt  
die Funktionalität der resultierenden Mischung einzustellen.  
Wenigstens eins dieser Polyole wird als Graftpolyol beschrieben.

10

In US 5739173 wird ein Verfahren zur Herstellung von flamm-  
beständigen Polyurethanweichschäumen beschrieben, bei dem eine  
Isocyanat- und eine Polyol-Komponente zur Reaktion gebracht  
werden. Die Polyolkomponente besteht aus Polyetherolen, Flamm-  
15 schutzmittel, Stabilisatoren und Treibmitteln und kann auch ein  
oder mehrere Graftpolyole enthalten.

In US 6034148 wird ein Verfahren zur Herstellung von energie-  
absorbierenden Polyurethanschäumen beschrieben, wobei der  
20 Schäumprozess unter erhöhtem Druck durchgeführt wird. Die  
Polyolkomponente ist ein System, das durch Mischen eines  
Graftpolyols mit konventionellen Polyolen, aber auch weiteren  
Graftpolyolen erhalten wird, wobei die durchschnittliche  
Hydroxylzahl 50 bis 90 und die durchschnittliche Funktionali-  
25 tät 2,0 bis 2,5 beträgt.

In US 4593051 wird eine photopolymerisierbare Mischung  
beschrieben, die aus einer epoxidhaltigen Verbindung, einem  
aromatischen Onium-Salz-Photoinitiator und einer Polymer-  
30 Polyol-Dispersion besteht. Diese Polymer-Polyol-Dispersion  
kann auch eine Mischung von wenigstens zwei Polymer-Polyolen  
sein.

Das Herstellen von Graftpolyolen mit deutlich separierter,  
35 bimodaler Teilchengrößenverteilung durch Mischen von Graftpoly-  
olen mit monomodaler Teilchengrößenverteilung und unterschied-  
licher Teilchengröße ist bislang nicht beschrieben.

Aufgabe der Erfindung war es deshalb, Graftpolyole zu entwickeln,  
40 die beim Einsatz in Polyurethansystemen ein verbessertes Zell-  
öffnungsverhalten und ein verbessertes Fließverhalten in der  
Schaumform aufweisen, wobei deren Herstellungsverfahren möglichst  
einfach und kostengünstig sein sollen.

45 Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass Graft-  
polyole mit einem Gesamtfeststoffgehalt von 5 bis 65 Gew.-% und  
einer bimodalen Teilchengrößenverteilung, enthaltend definierte

kleine Teilchen und definierte große Teilchen, die voneinander deutlich separiert sind, wobei der Gesamtgehalt der Feststoffe mit den definierten Teilchengrößen aus einem Volumenanteil von 5 bis 45 % kleinen Teilchen und einem Volumenanteil von 95 bis 5 55 % großen Teilchen besteht, wobei diese Volumenanteile sich zu 100 % ergänzen, eingesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung sind somit Graftpolyole mit bimodaler Teilchengrößenverteilung und einem Gesamtfeststoffgehalt von 10 5 bis 65 Gew.-%, enthaltend kleine Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 0,05 bis 0,7  $\mu\text{m}$  und große Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 0,4 bis 5,0  $\mu\text{m}$ , wobei sich die bei der Darstellung mit der Methode der Lichtstreuungsuntersuchung gemessenen Peaks der großen und kleinen Teilchen nicht über- 15 lappen, und einen Gesamtgehalt der Feststoffe mit den definierten Teilchengrößen, bestehend aus einem Volumenanteil von 5 bis 45 % kleinen Teilchen und einem Volumenanteil von 95 bis 55 % großen Teilchen, wobei diese Volumenanteile sich zu 100 % ergänzen.

20 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von solchen Graftpolyolen mit bimodaler Teilchengrößenverteilung, das dadurch gekennzeichnet ist, dass mindestens ein Graftpolyol mit monomodaler Teilchengrößenverteilung mit kleinen Teilchen, die einen Teilchendurchmesser von 0,05 bis 25 0,7  $\mu\text{m}$  aufweisen, und mindestens ein Graftpolyol mit monomodaler Teilchengrößenverteilung mit großen Teilchen, die einen Teilchendurchmesser von 0,4 bis 5,0  $\mu\text{m}$  aufweisen, in einem solchen Verhältnis miteinander gemischt werden, dass der Gesamtfeststoffgehalt des entstandenen Graftpolyols mit bimodaler Teilchen- 30 größenverteilung aus einem Volumenanteil von 5 bis 45 % kleinen Teilchen und einem Volumenanteil von 95 bis 55 % großen Teilchen besteht, wobei sich die Volumenanteile zu 100 % ergänzen.

Darüber hinaus ist Gegenstand der Erfindung ein Semi Batch 35 Verfahren zur Herstellung von solchen Graftpolyolen mit bimodaler Teilchengrößenverteilung, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Reaktionsvorlage jeweils mindestens ein Trägerpolyol, ein Makromer und ein Graftpolyol mit monomodaler Teilchengrößenverteilung enthält, wobei der Feststoffgehalt im resultierenden 40 Graftpolyol zu mehr als 3 Gew.-% aus dem Feststoffgehalt des in der Reaktionsvorlage eingesetzten Graftpolyols mit monomodaler Teilchengrößenverteilung besteht, und das Gewicht des in der Reaktionsvorlage eingesetzten Makromers, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten ethylenisch ungesättigten Monomere, 45 1 bis 30 Gew.-% beträgt, jedoch mindestens so groß ist, dass im weiteren Reaktionsverlauf kleine Teilchen gebildet werden.

Und schließlich sind Gegenstände der Erfindung die Verwendung solcher Graftpolyole zur Herstellung von Polyurethanen sowie ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung von organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanaten

- 5 (a) mit Graftpolyolen (b) und gegebenenfalls weiteren gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen (c) in Gegenwart von Katalysatoren (d), gegebenenfalls Wasser und/oder anderen Treibmitteln (e) und gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen (f), das dadurch gekennzeichnet ist,
- 10 dass als Graftpolyole (b) solche mit einer bimodalen Teilchengrößenverteilung und einem Gesamtfeststoffgehalt von 5 bis 65 Gew.-%, enthaltend kleine Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 0,05 bis 0,7  $\mu\text{m}$  und große Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 0,4 bis 5,0  $\mu\text{m}$ , wobei sich die bei
- 15 der Darstellung mit der Methode der Lichtstreuungsuntersuchung gemessenen Peaks der großen und kleinen Teilchen nicht überlappen, und einen Gesamtgehalt der Feststoffe mit den definierten Teilchengrößen, bestehend aus einem Volumenanteil von 5 bis 45 % kleinen Teilchen und einem Volumenanteil von 95 bis 55 % großen
- 20 Teilchen, wobei diese Volumenanteile sich zu 100 % ergänzen, eingesetzt werden.

- Wir fanden bei unseren Untersuchungen überraschenderweise, dass die erfindungsgemäßen Graftpolyole mit einer ausgeprägten
- 25 bimodalen Teilchengrößenverteilung eine niedrigere Viskosität und sehr gute Verarbeitungseigenschaften aufweisen. Sie bewirken beim Verschäumen im Gegensatz zu Graftpolyolen mit einer monomodalen Verteilung oder schwach ausgeprägten bimodalen Teilchengrößenverteilung ein verbessertes Zellöffnungsverhalten und ein ver-
- 30 bessertes Fließverhalten in der Schaumform.

- Aufgrund des verbesserten Zellöffnungsverhaltens beim Einsatz dieser Graftpolyole kann zum Beispiel in Kaltschaumrezepturen der Einsatz von Zellöffnungspolyolen und anderer Prozesshilfs-
- 35 mittel eingeschränkt werden, was die Rezeptur verbilligt, eine mögliche Quelle für Dosierfehler ausschaltet und die Schaumeigenschaften verbessert. Hervorzuheben sind beispielsweise verbesserte Reißdehnungen und Weiterreißfestigkeiten bei Formsäumen bzw. bessere Werte für Zugfestigkeit, Dehnung und
- 40 Druckverformungsrest bei konventionellen Blockschaumstoffen mit erhöhter Tragfähigkeit.



Die erfindungsgemäßen Graftpolyole besitzen ein besseres Fließverhalten unter starker Scherbelastung. Dadurch erhöht sich die Filtrationsgeschwindigkeit beim Reinigen der Graftpolyole bei gegebener Filterfläche bzw. wird für gleiche Durchsätze weniger Filterfläche benötigt. In Schaumformen mit komplizierten Geometrien (Automobilteppichrückenhinterschäumung, Automobilsitzformen usw.) fließt das Reaktionsgemisch besser, was zur Verringerung der Lunkerbildung führt.

- 10 Die erfindungsgemäßen Graftpolyole sind Dispersionen von Acrylnitril-Styren-Copolymeren in einem Polyetherol als kontinuierlicher Phase.

Sie besitzen einen Gesamtfeststoffgehalt von 5 bis 65 Gew.-%, vorteilhafterweise von 10 bis 50 Gew.-%, und eine ausgeprägte, deutlich separierte bimodale Teilchengrößenverteilung aus kleinen und großen Teilchen, wie sie weiter unten definiert sind. (siehe Bild 3)

- 20 Der Volumenanteil der kleinen Teilchen beträgt dabei 5 bis 45 %, vorzugsweise 10 bis 40 % und besonders bevorzugt 15 bis 35 %, und der Volumenanteil der großen Teilchen 95 bis 55 %, vorzugsweise 90 bis 60 % und besonders bevorzugt 85 bis 65 %.

- 25 Kleine Teilchen im Sinne dieser Erfindung sind solche mit einem Teilchendurchmesser von 0,05 bis 0,7  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 0,1 bis 0,5  $\mu\text{m}$  und besonders bevorzugt von 0,2 bis 0,4  $\mu\text{m}$ .

- Große Teilchen im Sinne dieser Erfindung sind solche mit einem Teilchendurchmesser von 0,4 bis 5,0  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 0,5 bis 4,0  $\mu\text{m}$  und besonders bevorzugt von 0,5 bis 3,0  $\mu\text{m}$ .

- Die Teilchengrößen und deren Verteilung können mittels dynamischer Lichtstreuung und Fraunhofer-Beugung dargestellt werden. Das Verhältnis, angegeben in Vol.-%, von kleinen zu großen Teilchen wird aus der Summenkurve entnommen.

Die Bestimmung der Teilchengrößenverteilungen erfolgte mit einem Laser Particle Analyzer der Firma Coulter unter den folgenden Bedingungen:

- 5 Gerät: Laser Particle Analyzer LS 230 (Coulter)  
Messbereich: 0,04  $\mu\text{m}$  bis 2000  $\mu\text{m}$   
Messprinzip: Fraunhofer Beugung in Verbindung mit PIDS  
(Polarization Intensity Differential Scattering)
- 10 Laser- Wellenlänge: 750 nm  
PIDS Lichtquelle: Wolfram-Halogen-Lampe, 3 Filter: 450 nm, 600 nm, 900 nm, Streulichtmessung unter 6 Winkeln: 60°, 75°, 90°, 105°, 120° und 146°, vertikal und horizontal polarisiert
- 15 Dispergiereinheit: Small Volume Module (SVM-Modul)  
Optisches Modell: PSL (Polystyren Latex) mit PIDS, Formfaktor 1  
Messflüssigkeit: 2-Propanol  
Flüssigk. Brechungsindex : 1,374
- 20 Realteil Brechungsindex Probe: 1,6  
Imaginärteil Brechungsindex Probe: 0  
Probenpräparation: 0,5 ml Graftpolyol werden in einen 30-ml-Bechér zu 15 ml Isopropanol (2-Propanol) mittels Pasteurpipette gegeben und gut verrührt. Diese Dispersion wird tropfenweise in den SVM-Modul des Messgerätes gegeben, bis automatisch ausreichende Dichte signalisiert wird. Danach wird die Messung gestartet.
- 25
- 30 Die erfindungsgemäßen kleinen Teilchen sind gekennzeichnet durch einen Peak, der vorzugsweise beginnt in einem Bereich von 0,05 bis 0,08  $\mu\text{m}$  und endet in einem Bereich von 0,4 bis 0,7  $\mu\text{m}$ . Das Maximum des Peaks der kleinen Teilchen liegt vorteilhafterweise bei 0,2 bis 0,40  $\mu\text{m}$ .
- 35
- Die erfindungsgemäßen großen Teilchen sind gekennzeichnet durch einen Peak, der vorzugsweise beginnt in einem Bereich von 0,4 bis 1,0  $\mu\text{m}$  und endet in einem Bereich von 1,2 bis 5,0  $\mu\text{m}$ . Das Maximum des Peaks der großen Teilchen liegt vorteilhafterweise bei 0,7 bis 2,5  $\mu\text{m}$ .
- 40

Die gemessenen Peaks der kleinen und großen Teilchen sind erfindungsgemäß deutlich voneinander separiert und überlappen sich nicht. Selbstverständlich können in geringen Anteilen

- 45 (üblicherweise max. 5 Vol.-%) auch Teilchen anderer Größen, die nicht in die definierten Bereiche fallen, im erfindungsgemäßen Graftpolyol enthalten sein, ohne dass dessen Bimodalität in Frage

zu stellen wäre und ohne dass die angestrebten Eigenschaften des fertigen Polymerpolyols und dessen Verarbeitung in Polyurethansystemen gestört würden.

- 5 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Graftpolyole kann auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen.

Graftpolyole werden üblicherweise durch radikalische Polymerisation der Monomere Acrylnitril, Styren sowie optionell weiterer

- 10 Monomere, eines Makromers, eines Moderators und unter Einsatz eines Radikal-Initiators, meist Azo- oder Peroxidverbindungen, in einem Polyetherol bzw. Polyesterol als kontinuierlicher Phase hergestellt.

- 15 Als Trägerpolyole kommen Verbindungen mit mindestens einer Hydroxylgruppen-Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6, und einem mittleren Molekulargewicht von 300 bis 8000, vorzugsweise von 300 bis 5000, zur Anwendung. Die Hydroxylzahl der Polyhydroxylverbindungen beträgt dabei in aller Regel 20 bis 160 und  
20 vorzugsweise 28 bis 70.

Die als Trägerpolyole eingesetzten Polyetherpolyole werden nach bekannten Verfahren, wie sie beispielsweise weiter unten beschrieben sind, hergestellt. Die Trägerpolyole können einzeln

- 25 oder in Form von Mischungen verwendet werden.

Makromere, auch als Stabilisatoren bezeichnet, sind lineare oder verzweigte Polyole mit Molekulargewichten  $\geq 2000$  g/mol, die mindestens eine endständige, reaktionsfähige olefinische

- 30 ungesättigte Gruppe enthalten. Die ethylenisch ungesättigte Gruppe kann über Reaktion mit Anhydriden (Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure), Acrylat- und Methacrylat-Derivaten sowie Isocyanat-Derivaten, wie 3-Isopropenyl-1,1-dimethylbenzyl-isocyanat, Isocyanato-ethylmethacrylate, an ein bereits bestehendes Polyol  
35 eingefügt werden. Ein weiterer Weg ist die Herstellung eines Polyols durch Alkoxydation von Propylenoxid und Ethylenoxid unter Verwendung von Startmolekülen mit Hydroxylgruppen und einer ethylenischen Ungesättigtheit. Beispiele für solche Makromere sind in den Patenten US 4 390 645, US 5 364 906, EP 0 461 800,  
40 US 4997857, US 5358984, US 5990232, WO 01/04178 und US 6013731 beschrieben.

Während der radikalischen Polymerisation werden die Makromere mit in die Copolymerkette eingebaut. Dadurch bilden sich Block-

- 45 copolymere mit einem Polyether- und einem Poly-acrylnitrilstyren-Block, welche in der Grenzfläche von kontinuierlicher Phase und dispergierter Phase als Phasenvermittler wirken und

das Agglomerieren der Graftpolyolpartikel unterdrücken. Der Anteil der Makromere beträgt üblicherweise 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Graftpolyols eingesetzten Monomere.

5

Zur Herstellung von Graftpolyolen werden üblicherweise Moderatoren, auch als Kettenüberträger bezeichnet, eingesetzt. Der Einsatz und die Funktion dieser Moderatoren wird in den Patenten US 4 689 354, EP 0 365 986, EP 0 510 533 und 10 EP 0 640 633, EP 008 444, EP 0731 118 B1 beschrieben. Die Moderatoren verringern durch Kettenübertragung des wachsenden Radikals das Molekulargewicht der sich bildenden Copolymere, wodurch die Vernetzung zwischen den Polymermolekülen verringert wird, was die Viskosität und die Dispersionsstabilität sowie 15 die Filtrierbarkeit der Graftpolyole beeinflusst. Der Anteil der Moderatoren beträgt üblicherweise 0,5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Graftpolyols eingesetzten Monomere. Moderatoren, die üblicherweise zur Herstellung von Graftpolyolen eingesetzt werden, sind Alkohole, 20 wie 1-Butanol, 2-Butanol, Isopropanol, Ethanol, Methanol, Cyclohexan, Toluene, Mercaptane, wie Ethanthiol, 1-Heptanthiol, 2-Octanethiol, 1-Dodecanthiol, Thiophenol, 2-Ethylhexylthioglycolate, Methylthioglycolate, Cyclohexylmercaptan sowie Enol-etherverbindungen, Morpholine und  $\alpha$ -(Benzoyloxy)styren.

25 Zur Initiierung der radikalischen Polymersisation werden üblicherweise Peroxid- oder Azo-Verbindungen, wie Dibenzoylperoxide, Lauroylperoxide, t-Amylperoxy-2-ethylhexanoate, Di-t-butylperoxide, Diisopropyl peroxide carbonate, t-Butyl 30 peroxy-2-ethylhexanoate, t-Butylperpivalate, t-Butylperneodecanoate, t-Butylperbenzoate, t-Butyl percrotonate, t-Butyl perisobutyrate, t-Butylperoxy-1-methylpropanoate, t-Butylperoxy-2-ethylpentanoate, t-Butylperoxyoctanoate und Di-t-butylperphthalate, 2,2'-Azobis(2,4-dimethyl-valeronitrile), 2,2'-Azobisisobutyronitrile (AIBN), Dimethyl-2,2'-azobisisobutyrate, 35 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitrile) (AMBN), 1,1'-Azobis(1-cyclohexanecarbonitrile), eingesetzt. Der Anteil der Initiatoren beträgt üblicherweise 0,1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Graftpolyols eingesetzten Monomere.

40

Die radikalische Polymerisation zur Herstellung von Graftpolyolen wird aufgrund der Reaktionsgeschwindigkeit der Monomere sowie der Halbwertszeit der Initiatoren üblicherweise bei Temperaturen von 70 bis 150°C und einem Druck bis zu 20 bar durchgeführt. Bevor- 45 zugte Reaktionsbedingungen zur Herstellung von Graftpolyolen sind

Temperaturen von 80 bis 140°C bei einem Druck von Atmosphärendruck bis 15 bar.

- Graftpolyole werden in kontinuierlichen Verfahren, unter Einsatz von Rührkesseln mit kontinuierlichem Zu- und Ablauf, Rührkesselskaskaden, Rohrreaktoren und Loopreaktoren mit kontinuierlichem Zu- und Ablauf, oder in diskontinuierlichen Verfahren, mittels eines Batch Reaktors oder eines Semi-Batch Reaktors, hergestellt.
- 10 Beim Semi Batch Verfahren wird nur ein Teil der Rohstoffe, die Reaktionsvorlage, im Reaktor vorgelegt. Die restlichen Rohstoffe werden in einem oder mehreren Dosierströmen während der Reaktion in den Reaktor überführt. Dabei sollten aus Sicherheitsgründen der Initiator und die Monomere sich nicht in einem Dosierstrom befinden. Durch die Semi Batch Fahrweise können der Reaktionsverlauf, wie die Abführung der Reaktionswärme und die Teilchenbildung, besser kontrolliert werden. Üblicherweise werden bei der Herstellung von Graftpolyolen im Semi Batch Verfahren die restlichen Rohstoffe innerhalb von 60 bis 300 Minuten in den Reaktor dosiert, woran sich eine 5 bis 45 minütige Nachreaktionszeit anschließt.

- Nach der Synthese durchlaufen die Rohgraftpolyole noch verschiedene Aufarbeitungsschritte, in denen die Eigenschaften der Verkaufsprodukte eingestellt werden. So werden die während der radikalischen Polymerisation nicht vollständig umgesetzten Monomere und weitere Nebenprodukte, wie Geruchsstoffe, flüchtige organische Verbindungen (VOC) und Fogging-verursachende Verbindungen, üblicherweise durch Strippen unter Vakuum entfernt.
- 30 Graftpolyole dürfen keine übergroßen Partikel und Verunreinigungen enthalten, damit es nicht zu Störungen beim Verarbeiten (z.B. Verstopfen von Filtern, Sieben, Düsen) kommt. Deshalb werden Graftpolyole meist vor dem Verkauf durch eine ein- oder mehrstufige Filtration gereinigt.

- 35 Graftpolyole mit deutlich separierter, bimodaler Teilchengrößenverteilung können durch Mischen von Graftpolyolen mit enger, monomodaler Teilchengrößenverteilung und unterschiedlichen Teilchengrößen hergestellt werden. (vgl. Bild 4)

- 40 Die erfindungsgemäßen Graftpolyole erhält man, wenn mindestens ein Graftpolyol mit monomodaler Teilchengrößenverteilung mit kleinen Teilchen, die einen Teilchendurchmesser von 0,05 bis 0,7 µm, vorzugsweise von 0,1 bis 0,5 µm und besonders bevorzugt von 0,2 bis 0,4 µm, aufweisen, und mindestens ein Graftpolyol mit monomodaler Teilchengrößenverteilung mit großen Teilchen, die einen Teilchendurchmesser von 0,4 bis 5,0 µm, vorzugsweise

von 0,5 bis 4,0  $\mu\text{m}$  und besonders bevorzugt von 0,7 bis 3,0  $\mu\text{m}$ , aufweisen, miteinander gemischt werden. Dabei können alle diskontinuierlich, aber auch kontinuierlich arbeitende Mischverfahren entsprechend des Standes der Technik zum Einsatz kommen.

Die monomodalen Graftpolyole sind dabei in einem solchen Verhältnis miteinander zu mischen, dass der Gesamtfeststoffgehalt des entstandenen Graftpolyols mit bimodaler Teilchengrößenverteilung aus einem Volumenanteil von 5 bis 45 %, vorzugsweise 10 bis 40 % und besonders bevorzugt 15 bis 35 %, kleinen Teilchen und einem Volumenanteil von 95 bis 55 %, vorzugsweise 90 bis 60 % und besonders bevorzugt 85 bis 65 %, großen Teilchen besteht, wobei sich die Volumenanteile zu 100 % ergänzen. Auch hier können, wie bereits weiter oben beschrieben, in geringen Anteilen (vorzugsweise weniger als 5 Vol.-%) Teilchen anderer Größen, die nicht in die definierten Bereiche fallen, in den Ausgangsgraftpolyolen und im erfindungsgemäßen Graftpolyol enthalten sein, ohne das Ergebnis negativ zu beeinflussen.

Dabei dürfen sich die bei der Darstellung mit der Methode der Lichtsteuerungsuntersuchung gemessenen Peaks der großen und kleinen Teilchen des entstandenen Graftpolyols nicht überlappen, wie es bereits weiter oben bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Graftpolyole ausgeführt ist.

Die erfindungsgemäß zu mischenden Graftpolyole können die gleichen Trägerpolyole enthalten, sie können sich aber auch in ihren Trägerpolyolen unterscheiden (OH-Zahl, Ethylenoxid/Propylenoxid-Verhältnis, chemische Struktur, Funktionalität, primärer OH-Gruppengehalt). Durch das Mischen von Graftpolyolen mit unterschiedlichen Trägerpolyolen lassen sich gezielt das Schäumverhalten und die Schaumeigenschaften einstellen.

Das Verhältnis der Monomere Acrylnitril zu Styren im Feststoff der zu mischenden Graftpolyole kann gleich sein, vorzugsweise beträgt es von 1 : 1 bis 1 : 3; es kann sich aber auch unterscheiden.

Der Feststoffgehalt des aus dem Mischprozess resultierenden Graftpolyols beträgt 5 bis 65 Gew.-%, wobei dieser Feststoffgehalt zu gleichen Anteilen aber auch zu unterschiedlichen Anteilen aus den zu mischenden Graftpolyolen resultieren kann. Der Feststoffgehalt von Graftpolyolen errechnet sich aus dem prozentualen Verhältnis der eingesetzten Monomeren, vorzugsweise Styren, Acrylnitril und des Makromeren, zu den eingesetzten Trägerpolyolen und wird am fertigen Graftpolyol üblicherweise

gravimetrisch aus dem prozentualen Verhältnis der Feststoffmasse zu Gesamtmasse des Graftpolyols bestimmt.

Für dieses erfindungsgemäße Verfahren können Graftpolyole des  
5 Standes der Technik, ausgewählt nach den jeweils gewünschten Partikelgrößen und Feststoffgehalten, eingesetzt werden. Die monomodalen Graftpolyole werden nach üblichen Verfahren hergestellt.

- 10 Graftpolyole mit kleinen Teilchen und monomodaler Teilchengrößenverteilung lassen sich beispielsweise durch Semi Batch Reaktionen herstellen, wie sie in einer Reihe von Patenten, wie US 4522976, EP 0163188, US 4568705, DE 3575734, EP 00910336, EP 221412, beschrieben sind. Dabei kann die mittlere Teilchengröße durch  
15 die Menge des vorgelegten Makromers eingestellt werden. Solche Graftpolyole weisen üblicherweise Teilchengrößen von 0,05 bis 0,7  $\mu\text{m}$  auf.

- Graftpolyole mit großen Teilchen und enger, monomodaler Teilchen-  
20 größenverteilung können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden.

- Nach dem Semi Batch Verfahren lassen sich Graftpolyole mit enger, monomodaler Teilchengrößenverteilung und großen Teilchen her-  
25 stellen, wenn man, im Gegensatz zu der oben für Graftpolyole mit kleinen Teilchen beschriebenen Fahrweise, in der Reaktionsvorlage, einem Gemisch aus Trägerpolyol und Makromer und weiteren Reaktionskomponenten, wie beispielsweise Moderatoren, deutlich weniger Makromer vorlegt. Dadurch werden weniger Teilchen  
30 nukleiert, die im weiteren Reaktionsverlauf zu großen Teilchen wachsen.

- Weiterhin lassen sich Graftpolyole mit enger, monomodalen Teilchengrößenverteilung und großen Teilchen in einem Semi Batch  
35 Verfahren herstellen, indem man eine Reaktionsvorlage aus Trägerpolyol, Makromer und einem Graftpolyol mit kleinen Teilchen und enger, monomodaler Teilchengrößenverteilung, wie weiter oben beschrieben, einsetzt, wobei im Verlauf der Semi Batch Reaktion diese Teilchen zu ihrer endgültigen Größe aufwachsen. Das in der  
40 Reaktionsvorlage eingesetzte Graftpolyol mit kleinen Teilchen und enger, monomodaler Teilchengrößenverteilung hat vorteilhafterweise einen Feststoffgehalt von 20 bis 60 Gew.-%. Der Feststoffgehalt dieses Graftpolyols trägt zu mehr als 3,0 Gew.-% zum Feststoffgehalt des resultierenden Graftpolyols mit großen Teilchen  
45 und enger, monomodaler Teilchengrößenverteilung bei. Das Gewicht des in der Reaktionsvorlage eingesetzten Makromers, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten ethylenisch ungesättigten

Monomere, beträgt vorzugsweise 1,0 bis 10,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 3,0 bis 8,0 Gew.-%, und ist nur so groß, dass im weiteren Verlauf der Reaktion keine weiteren kleinen Teilchen mit enger monomodaler Teilchengrößenverteilung gebildet werden.

5

- Ein weiteres Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Graftpolyole mit einer deutlich separierten bimodalen Teilchengrößenverteilung ist ein Semi Batch Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Reaktionsvorlage jeweils mindestens
- 10 ein Trägerpolyol, ein Makromer und ein Graftpolyol mit monomodaler Teilchengrößenverteilung enthält, wobei der Feststoffgehalt im resultierenden Graftpolyol zu mehr als 3 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 3,3 Gew.-% und besonders bevorzugt mehr als 3,5 Gew.-%, aus dem Feststoffgehalt des in der Reaktions-
- 15 vorlage eingesetzten Graftpolyols mit monomodaler Teilchengrößenverteilung besteht. Besonders gute Ergebnisse werden erzielt, wenn der Feststoffgehalt im resultierenden Graftpolyol zu mehr als 6,8 Gew.-% aus dem Feststoffgehalt des Graftpolyols in der Reaktionsvorlage besteht. Die Obergrenze des aus dem in der Reak-
- 20 tionsvorlage eingesetzten Graftpolyols resultierenden Feststoffgehaltes liegt vorzugsweise bei 20 Gew.-%.

- Dabei beträgt das Gewicht des in der Reaktionsvorlage eingesetzten Makromers, bezogen auf das Gesamtgewicht der ein-
- 25 gesetzten ethylenisch ungesättigten Monomere, 1 bis 30 Gew.-%, vorteilhafterweise mindestens 2 Gew.-%, bevorzugt jedoch 3 bis 15 Gew.-%; sie ist jedoch so groß, dass im weiteren Reaktionsverlauf kleine Teilchen nukleiert werden.
- 30 Die benötigte Makromermenge ist direkt abhängig von der mittleren Teilchengröße des in der Reaktionsvorlage eingesetzten Graftpolyols und vom Molekulargewicht des eingesetzten Makromers.

- Da das Makromer zuerst die Oberfläche der in der Reaktionsvorlage
- 35 eingesetzten Teilchen sättigt und nur dann noch überschüssiges Makromer weitere Teilchen nukleiert, steigt mit zunehmendem Feststoffgehalt und/oder mit kleiner werdendem Teilchendurchmesser bei gegebenem Feststoffgehalt des Graftpolyols in der Reaktionsvorlage (und damit größer werdender Gesamtpartikeloberfläche)
- 40 die einzusetzende Makromermenge.

- Bei konstantem mittleren Teilchendurchmesser des in der Reaktionsvorlage eingesetzten Graftpolyols wird das Verhältnis von großen und kleinen Teilchen im resultierenden Graftpolyol
- 45 durch das Verhältnis der Masse des in der Reaktionsvorlage ein-



gesetzten Makromers zur Masse des Feststoffes im vorgelegten Graftpolyol bestimmt.

- Als Makromere werden vorteilhafterweise Polyole mit einem
- 5 mittleren Molekulargewicht von mehr als 2000 g/mol und einer Hydroxylgruppen-Funktionalität  $\geq 2$  eingesetzt, welche mindestens eine endständige, polymerisationsfähige, ethylenisch ungesättigte Gruppe besitzen. Bevorzugt sind jedoch Makromere mit einem mittleren Molekulargewicht von mehr als 3000 g/mol, noch mehr
- 10 bevorzugt mit einem mittleren Molekulargewicht von mehr als 5000 g/mol.

- Die erfindungsgemäßen Graftpolyole mit deutlich ausgeprägter bimodaler Teilchengrößenverteilung weisen eine um vorteilhafter-
- 15 weise mindestens 5 %, bevorzugt eine um mindestens 10 % und besonders bevorzugt eine um 12 bis 20 %, geringere Viskosität (bei 25°C) im Vergleich zu einem Graftpolyol mit monomodaler Teilchengrößenverteilung und ausschließlich kleinen oder großen Teilchen auf, unter der Voraussetzung dass sich die zu ver-
- 20 gleichenden Graftpolyole nicht im Feststoffgehalt und in den Einsatzstoffen unterscheiden. In besonderen Fällen wird eine Viskositätssenkung bis zu 45 % erreicht.

- Die erfindungsgemäßen Graftpolyole besitzen ein besseres Fließ-
- 25 verhalten unter starker Scherbelastung. Dadurch erhöht sich die Filtrationsgeschwindigkeit beim Reinigen der Graftpolyole nach der Produktion oder es wird für gleiche Durchsätze weniger Filterfläche benötigt.

- 30 Aufgrund des verbesserten Zellöffnungsverhaltens beim Einsatz dieser Graftpolyole kann in Kaltschaumrezepturen der Einsatz von Zellöffnungspolyolen und anderer Prozesshilfsmittel eingeschränkt werden, was die Rezeptur verbilligt, eine mögliche Quelle für Dosierfehler ausschaltet und die Schaumeigenschaften verbessert.
- 35 Es werden bei Formsäumen verbesserte Reißdehnungen und Weiterreißfestigkeiten und bei konventionellen Blockschaumstoffen mit erhöhter Tragfähigkeit bessere Werte für Zugfestigkeit und Dehnung sowie Druckverformungsrest erreicht.
- 40 Weiterhin zeigen sie eine hohe Lagerstabilität und sehr gute Verarbeitungseigenschaften bei der Weiterverarbeitung zu Polyurethanendprodukten.

- Die erfindungsgemäßen Graftpolyole eignen sich hervorragend für
- 45 den Einsatz als Polyolkomponente bei der Herstellung von Polyurethanen, insbesondere zur Herstellung von Formweichschäumen sowie HLB (High Load Bearing, konventioneller Weichschaum mit

höherer Tragfähigkeit)- und HR (High Resilience, hochelastischer Weichschaum)-Blockweichschäumen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane erfolgt durch  
5 Umsetzung von organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanaten (a) mit den oben beschriebenen erfindungsgemäßen Graftpolyolen (b) und gegebenenfalls weiteren gegenüber Iso-  
cyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen (c) in Gegenwart von Katalysatoren (d), gegebenenfalls Wasser und/  
10 oder anderen Treibmitteln (e) und gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen (f).

Zu den neben den erfindungsgemäßen Graftpolyolen mit bimodaler Teilchengrößenverteilung verwendbaren weiteren Ausgangskomponenten  
15 ist im Einzelnen Folgendes auszuführen:

Als organische Polyisocyanate (a) zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane kommen die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen araliphatischen und vorzugsweise aromatischen  
20 mehrwertigen Isocyanate in Frage.

Im Einzelnen seien beispielhaft genannt: Alkylendiisocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, wie 1,12-Dodecan-  
diisocyanat, 2-Ethyl-tetramethylenendiisocyanat-1,4, 2-Methyl-  
25 pentamethylenendiisocyanat-1,5, Tetramethylenendiisocyanat-1,4 und vorzugsweise Hexamethylenendiisocyanat-1,6; cycloaliphatische Diisocyanate, wie Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-tri-  
methyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI), 2,4- und 2,6-Hexa-  
30 hydrotoluylendiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,2'- und 2,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, und vorzugsweise aromatische Di- und Polyisocyanate, wie z.B. 2,4- und  
2,6-Toluylendiisocyanat und die entsprechenden Isomerengemische,  
35 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat und die entsprechenden Isomerengemische, Mischungen aus 4,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanaten, Polyphenylpolymethylenpolyisocyanate, Mischungen aus 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanaten und Polyphenylpolymethylenpolyisocyanaten.  
40 (Roh-MDI) und Mischungen aus Roh-MDI und Toluylendiisocyanaten. Die organischen Di- und Polyisocyanate können einzeln oder in Form ihrer Mischungen eingesetzt werden.

Bevorzugt verwendet werden Toluylendiisocyanat, Gemische aus  
45 Diphenylmethandiisocyanat-Isomeren, Gemische aus Diphenylmethandiisocyanat und Roh-MDI oder Toluylendiisocyanat mit Diphenylmethandiisocyanat und/oder Roh-MDI. Besonders bevorzugt ein-

gesetzt werden Gemische aus Diphenylmethandiisocyanat-Isomeren mit Anteilen an 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat von mindestens 30 Gew.-%.

- 5 Häufig werden auch sogenannte modifizierte mehrwertige Isocyanate, d.h. Produkte, die durch chemische Umsetzung organischer Di- und/oder Polyisocyanate erhalten werden, verwendet. Beispiels-  
haft genannt seien Ester-, Harnstoff-, Biuret-, Allophanat-,  
Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretidion- und/oder Urethangruppen  
10 enthaltende Di- und/oder Polyisocyanate. Im Einzelnen kommen  
beispielsweise in Betracht: Urethangruppen enthaltende  
organische, vorzugsweise aromatische, Polyisocyanate mit NCO-  
Gehalten von 43 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 31 bis 21 Gew.-%,  
bezogen auf das Gesamtgewicht, durch Umsetzung beispielsweise mit  
15 niedermolekularen Diolen, Triolen, Dialkylenglykolen, Trialkylen-  
glykolen oder Polyoxyalkylenglykolen mit Molekulargewichten bis  
6000, insbesondere mit Molekulargewichten bis 1500, modifiziertes  
4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, modifizierte 4,4'- und 2,4'-Di-  
phenylmethandiisocyanatmischungen oder modifiziertes Roh-MDI oder  
20 2,4- bzw. 2,6-Toluylendiisocyanat. Die Di- bzw. Polyoxyalkylen-  
glykole können dabei einzeln oder als Gemische eingesetzt werden,  
beispielsweise genannt seien: Diethylen-, Dipropylenglykol, Poly-  
oxyethylen-, Polyoxypropylen- und Polyoxypropylenpolyoxyethen-  
glykole, -triole und/oder -tetrole. Geeignet sind auch NCO-  
25 Gruppen enthaltende Prepolymere mit NCO-Gehalten von 25 bis  
3,5 Gew.-%, vorzugsweise von 21 bis 14 Gew.-%, bezogen auf das  
Gesamtgewicht, hergestellt aus den nachfolgend beschriebenen  
Polyester- und/oder vorzugsweise Polyetherpolyolen und 4,4'-Di-  
phenylmethandiisocyanat, Mischungen aus 2,4'- und 4,4'-Diphenyl-  
30 methandiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanaten oder  
Roh-MDI. Bewährt haben sich ferner flüssige, Carbodiimidgruppen  
und/oder Isocyanuratringer enthaltende Polyisocyanate mit NCO-  
Gehalten von 43 bis 15, vorzugsweise 31 bis 21 Gew.-%, bezogen  
auf das Gesamtgewicht, z.B. auf Basis von 4,4'-, 2,4'- und/oder  
35 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat und/oder 2,4- und/oder  
2,6-Toluylendiisocyanat.

- Die modifizierten Polyisocyanate können miteinander oder mit  
unmodifizierten organischen Polyisocyanaten wie z.B. 2,4'-,  
40 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Roh-MDI, 2,4- und/oder  
2,6-Toluylendiisocyanat gemischt werden.

- Besonders bewährt haben sich als modifizierte organische Polyiso-  
cyanate NCO-gruppenhaltige Prepolymere, die vorteilhafterweise  
45 gebildet werden aus der Reaktion der Isocyanate (a) mit Polyolen

der Komponenten (b) und/oder (c) sowie gegebenenfalls Verbindungen der Komponenten (c) und/oder (d).

Neben dem oben beschriebenen erfindungsgemäß eingesetzten Graft-  
5 polyolen (b) werden gegebenenfalls weitere gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisende Verbindungen (c) zugegeben.

Hierfür kommen vorrangig Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen in Frage. Dabei werden zweckmäßiger-  
10 weise solche mit einer Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 3, und einem mittleren Molekulargewicht von 300 bis 8000, vorzugsweise von 300 bis 5000, verwendet. Die Hydroxylzahl der Polyhydroxylverbindungen beträgt dabei in aller Regel 20 bis 160 und vorzugsweise 28 bis 70.

15

Die in der Komponente (c) verwendeten Polyetherpolyole werden nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch anionische Polymerisation mit Alkalihydroxiden, wie z.B. Natrium- oder Kaliumhydroxid oder Alkalialkoholaten, wie z.B. Natriummethylat,  
20 Natrium- oder Kaliummethylat oder Kaliumisopropylat als Katalysatoren und unter Zusatz mindestens eines Startermoleküls, das 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 3, reaktive Wasserstoffatome gebunden enthält, oder durch kationische Polymerisation mit Lewis-säuren, wie Antimonpentachlorid, Borfluorid-Etherat u.a.,  
25 oder Bleicherde als Katalysatoren oder durch Doppelmetallcyanidkatalyse aus einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest hergestellt. Für spezielle Einsatzzwecke können auch monofunktionelle Starter in den Polyetheraufbau eingebunden werden.

30

Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, Styroloxid und vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen  
35 verwendet werden.

Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser-, organische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure und Terephthalsäure, aliphatische und aromatische,  
40 gegebenenfalls N-mono-, N,N- und N,N'-dialkylsubstituierte Diamine mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie gegebenenfalls mono- und dialkylsubstituiertes Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, 1,3-Propylendiamin, 1,3- bzw. 1,4-Butylendiamin, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- und 1,6-Hexamethylendiamin, Phenylendiamin, 2,3-, 2,4- und 2,6-Toluyldiamin  
45 und 4,4', 2,4'- und 2,2'-Diaminodiphenylmethan. Als Startermoleküle kommen ferner in Betracht: Alkanolamine, wie z.B.

Ethanolamin, N-Methyl- und N-Ethylethanolamin, Dialkanolamine, wie z.B. Diethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyldiethanolamin, und Trialkanolamine, wie z.B. Triethanolamin, und Ammoniak. Vorzugsweise verwendet werden mehrwertige, insbesondere zwei- und/oder  
5 dreiwertige Alkohole, wie Ethandiol, Propandiol-1,2 und -2,3, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit.

Die Polyetherpolyole, vorzugsweise Polyoxypropylen- und Polyoxypropylenpolyoxyethylenpolyole, besitzen eine Funktionalität  
10 von vorzugsweise 2 bis 8 und insbesondere 2 bis 3 und Molekulargewichte von 300 bis 8000, vorzugsweise 300 bis 6000 und insbesondere 1000 bis 5000 und geeignete Polyoxytetramethylenglykole ein Molekulargewicht bis ungefähr 3500.

15

Die Polyetherpolyole können einzeln oder in Form von Mischungen verwendet werden.

Neben den beschriebenen Polyetherpolyole können beispielsweise  
20 auch Polyetherpolyamine und/oder weitere Polyole, ausgewählt aus der Gruppe der Polyesterpolyole, Polythioetherpolyole, Polyesteramide, hydroxylgruppenhaltigen Polyacetale und hydroxylgruppenhaltigen aliphatischen Polycarbonate oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Polyole verwendet werden.  
25 Die Hydroxylzahl der Polyhydroxylverbindungen beträgt dabei in aller Regel 20 bis 80 und vorzugsweise 28 bis 70.

Geeignete Polyesterpolyole können beispielsweise aus organischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise ali-  
30 phatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise Diolen, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, nach üblichen Verfahren hergestellt werden. Üblicherweise werden die organischen Polycarbonsäuren und/oder -derivate und mehr-  
35 wertigen Alkohole, vorteilhafterweise im Molverhältnis von 1:1 bis 1,8, vorzugsweise von 1:1,05 bis 1,2, katalysatorfrei oder vorzugsweise in Gegenwart von Veresterungskatalysatoren, zweckmäßigerweise in einer Atmosphäre aus Inertgas, wie z.B. Stickstoff, Kohlenmonoxid, Helium, Argon u.a., in der Schmelze bei  
40 Temperaturen von 150 bis 250°C, vorzugsweise 180 bis 220°C, gegebenenfalls unter vermindertem Druck bis zu der gewünschten Säurezahl, die vorteilhafterweise kleiner als 10, vorzugsweise kleiner als 2 ist, polykondensiert.

45 Als hydroxylgruppenhaltige Polyacetale kommen z.B. die aus Glykolen, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, 4,4'-Dihydroxyethoxydiphenyldimethylmethan, Hexandiol und Formaldehyd herstell-

- baren Verbindungen in Frage. Auch durch Polymerisation cyclischer Acetale lassen sich geeignete Polyacetale herstellen. Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die beispielsweise durch
- 5 Umsetzung von Diolen, wie Propandiol-1,3, Butandiol-1,4 und/oder Hexandiol-1,6, Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Tetraethylenglykol mit Diarylcarbonaten, z.B. Diphenylcarbonat, oder Phosgen hergestellt werden können. Zu den Polyesteramiden zählen z.B. die aus mehrwertigen, gesättigten und/oder ungesättigten
- 10 Carbonsäuren bzw. deren Anhydriden und mehrwertigen gesättigten und/oder ungesättigten Aminoalkoholen oder Mischungen aus mehrwertigen Alkoholen und Aminoalkoholen und/oder Polyaminen gewonnenen, vorwiegend linearen Kondensate. Geeignete Polyetherpolyamine können aus den obengenannten Polyetherpolyolen nach be-
- 15 kannten Verfahren hergestellt werden. Beispielhaft genannt seien die Cyanoalkylierung von Polyoxyalkylenpolyolen und anschließende Hydrierung des gebildeten Nitrils (US-A-3267050) oder die teilweise oder vollständige Aminierung von Polyoxyalkylenpolyolen mit Aminen oder Ammoniak in Gegenwart von Wasserstoff und
- 20 Katalysatoren (DE-A-1215373).

Die Verbindungen der Komponente (c) können einzeln oder in Form von Mischungen verwendet werden.

- 25 Die Polyurethane können ohne oder unter Mitverwendung von Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln hergestellt werden. Als Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel verwendet werden Diole und/oder Triole mit Molekulargewichten kleiner als 400, vorzugsweise 60 bis 300. In Betracht kommen beispielsweise
- 30 aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Diole mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Decandiol-1,10, o-, m-, p-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und vorzugsweise Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und Bis-(2-hydroxyethyl)-
- 35 hydrochinon, Triole, wie 1,2,4- und 1,3,5-Trihydroxycyclohexan, Triethanolamin, Diethanolamin, Glycerin und Trimethylolpropan und niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und den vorgenannten Diolen und/oder Triolen als Startermoleküle.

40

Sofern zur Herstellung der Polyurethane Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden, kommen diese zweckmäßigerweise in einer Menge bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polyolverbindungen, zum Einsatz.

45

- Als Treibmittel (e) können die aus der Polyurethanchemie allgemein bekannten Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) sowie hoch- und/oder perfluorierte Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Der Einsatz dieser Stoffe wird jedoch aus ökologischen Gründen stark eingeschränkt bzw. ganz eingestellt. Neben HFCKW und HFKW bieten sich insbesondere aliphatische und/oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Pentan und Cyclopentan oder Acetale, wie z.B. Methylal und CO<sub>2</sub>, als Alternativtreibmittel an. Diese physikalischen Treibmittel werden üblicherweise der Polyolkomponente des Systems zugesetzt. Sie können jedoch auch in der Isocyanatkomponente oder als Kombination sowohl der Polyolkomponente als auch der Isocyanatkomponente zugesetzt werden. Möglich ist auch ihre Verwendung zusammen mit hoch- und/oder perfluorierten Kohlenwasserstoffen, in Form einer Emulsion der Polyolkomponente. Als Emulgatoren, sofern sie Anwendung finden, werden üblicherweise oligomere Acrylate eingesetzt, die als Seitengruppen Polyoxyalkylen- und Fluoralkanreste gebunden enthalten und einen Fluorgehalt von ungefähr 5 bis 30 Gew.-% aufweisen. Derartige Produkte sind aus der Kunststoffchemie hinreichend bekannt, z.B. EP-A-0351614. Die eingesetzte Menge des Treibmittels bzw. der Treibmittelmischung liegt dabei bei 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (b) bis (d).
- Weiterhin ist es möglich und üblich, als Treibmittel der Polyolkomponente Wasser in einer Menge von 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (b) bis (f), zuzusetzen. Der Wasserzusatz kann in Kombination mit dem Einsatz der anderen beschriebenen Treibmittel erfolgen.
- Vorzugsweise wird im Sinne der Erfindung Wasser als Treibmittel benutzt.

- Als Katalysatoren (d) zur Herstellung der Polyurethane werden insbesondere Verbindungen verwendet, die die Reaktion der reaktiven Wasserstoffatome, insbesondere hydroxylgruppenenthaltender Verbindungen der Komponenten (b), (c) und (d), mit den organischen, gegebenenfalls modifizierten Polyisocyanaten (a) stark beschleunigen. In Betracht kommen organische Metallverbindungen, vorzugsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat und Zinn-(II)-laurat, und die Dialkylzinn-(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinmmaleat und Dioctylzinndiacetat. Die organischen Metallverbindungen werden allein oder vorzugsweise in Kombination mit stark basischen Aminen eingesetzt. Genannt seien beispielsweise Amidine, wie

2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N-Methyl-, N-Ethyl-, N-Cyclohexylmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethylethylen-diamn, N,N,N',N'-Tetramethylbutandiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-  
5 hexandiamin-1,6, Pentamethyldiethylentriamin, Tetramethyldiamino-  
ethylether, Bis-(dimethylaminopropyl)-harnstoff, Dimethyl-  
piperazin, 1,2-Dimethylimidazol, 1-Aza-bicyclo-(3,3,0)-octan  
und vorzugsweise 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan, und Amino-  
alkanolverbindungen, wie Triethanolamin, Triisopropanolamin,  
10 N-Methyl- und N-Ethyldiethanolamin und Dimethylethanolamin.

Als Katalysatoren kommen ferner in Betracht: Tris-(dialkylamino-  
alkyl)-s-hexahydrotriazine, insbesondere Tris-(N,N-dimethylamino-  
propyl)-s-hexahydrotriazin, Tetraalkylammoniumhydroxide, wie  
15 Tetramethylammoniumhydroxid, Alkalihydroxid, wie Natrium-  
hydroxid, und Alkalialkolate, wie Natriummethylat und Kalium-  
isopropylat, sowie Alkalisalze von langkettigen Fettsäuren mit  
10 bis 20 C-Atomen und gegebenenfalls seitenständigen OH-Gruppen.  
Vorzugsweise verwendet werden 0,001 bis 5 Gew.-%, insbesondere  
20 0,05 bis 2 Gew.-% Katalysator bzw. Katalysatorkombination,  
bezogen auf das Gewicht der Aufbaukomponenten (b) bis (f).

Der Reaktionsmischung zur Herstellung der erfindungsgemäßen Poly-  
urethane können gegebenenfalls noch weitere Hilfsmittel und/oder  
25 Zusatzstoffe (f) einverleibt werden. Genannt seien beispiels-  
weise Flammenschutzmittel, Stabilisatoren, Füllstoffe, Farbstoffe,  
Pigmente und Hydrolyseschutzmittel sowie fungistatische und  
bakteriostatisch wirkende Substanzen.

30 Geeignete Flammenschutzmittel sind beispielsweise Trikresyl-  
phosphat, Tris-(2-chlorethyl)phosphat, Tris-(2-chlorpropyl)-  
phosphat, Tetrakis-(2-chlorethyl)-ethylendiphosphat, Dimethyl-  
methanphosphonat, Diethanolaminomethylphosphonsäurediethylester  
sowie handelsübliche halogenhaltige und halogenfreie Flammschutz-  
35 mittel. Außer den bereits genannten halogensubstituierten  
Phosphaten können auch anorganische oder organische Flammschutz-  
mittel, wie roter Phosphor, Aluminiumoxidhydrat, Antimontrioxid,  
Arsenoxid, Ammoniumpolyphosphat und Calciumsulfat, Blähgraphit  
oder Cyanursäurederivate, wie z.B. Melamin, oder Mischungen  
40 aus mindestens zwei Flammschutzmitteln, wie z.B. Ammoniumpoly-  
phosphaten und Melamin sowie gegebenenfalls Maisstärke oder  
Ammoniumpolyphosphat, Melamin und Blähgraphit und/oder gegebenen-  
falls aromatische Polyester zum Flammfestmachen der Polyiso-  
cyanatpolyadditionsprodukte verwendet werden. Besonders wirksam  
45 erweisen sich dabei Zusätze an Melamin. Im Allgemeinen hat es  
sich als zweckmäßig erwiesen, 5 bis 50 Gew.-Teile, vorzugsweise



5 bis 30 Gew.-Teile, der genannten Flammenschutzmittel für jeweils 100 Gew.-Teile der Aufbaukomponenten (b) bis (f) zu verwenden.

Als Stabilisatoren werden insbesondere oberflächenaktive

- 5 Substanzen, d.h. Verbindungen eingesetzt, welche zur Unterstützung der Homogenisierung der Ausgangsstoffe dienen und gegebenenfalls auch geeignet sind, die Zellstruktur der Kunststoffe zu regulieren. Genannt seien beispielsweise Emulgatoren, wie die Natriumsalze der Ricinusölsulfate oder Fettsäuren sowie
- 10 Salze von Fettsäuren mit Aminen, z.B. ölsaures Diethylamin, stearinsaures Diethanolamin, ricinolsaures Diethanolamin, Salze von Sulfonsäuren, z.B. Alkali- oder Ammoniumsalze von Dodecylbenzol- oder Dinaphthylmethandisulfonsäure und Ricinolsäure; Schaumstabilisatoren, wie Siloxanoxalkylenmischpolymerisate
- 15 und andere Organopolysiloxane, oxethylierte Alkylphenole, oxethylierte Fettalkohole, Paraffinöle, Ricinusöl- bzw. Ricinolsäureester, Türkischrotöl und Erdnussöl, und Zellregler, wie Paraffine, Fettalkohole und Dimethylpolysiloxane. Als Stabilisatoren kommen vorwiegend Organopolysiloxane zur Anwendung, die
- 20 wasserlöslich sind. Dabei handelt es sich um Polydimethylsiloxanreste, an denen eine Polyetherkette aus Ethylenoxid und Propylenoxid angepfropft ist. Die oberflächenaktiven Substanzen werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Komponenten (b) bis (f), angewandt.

25

Als Füllstoffe, insbesondere verstärkend wirkende Füllstoffe, sind die an sich bekannten, üblichen organischen und anorganischen Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Beschwerungsmittel, Mittel zur Verbesserung des Abriebverhaltens in Anstrichfarben,

- 30 Beschichtungsmittel usw. zu verstehen. Im Einzelnen seien beispielsweise genannt: anorganische Füllstoffe, wie silikatische Mineralien, beispielsweise Schichtsilikate, wie Antigorit, Serpentin, Hornblenden, Ampibole, Chrisotil und Talkum, Metalloxide, wie Kaolin, Aluminiumoxide, Titanoxide und Eisenoxide,
- 35 Metallsalze, wie Kreide, Schwerspat und anorganische Pigmente, wie Cadmiumsulfid und Zinksulfid, sowie Glas u.a.. Vorzugsweise verwendet werden Kaolin (China Clay), Aluminiumsilikat und Copräzipitate aus Bariumsulfat und Aluminiumsilikat sowie natürliche und synthetische faserförmige Mineralien, wie Wollastonit,
- 40 Metall- und insbesondere Glasfasern verschiedener Länge, die gegebenenfalls geschlichtet sein können. Als organische Füllstoffe kommen beispielsweise in Betracht: Kohle, Kollophonium, Cyclopentadienylharze und Pfropfpolymerisate sowie Cellulosefasern, Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan-, Polyester-
- 45 fasern auf der Grundlage von aromatischen und/oder aliphatischen Dicarbonsäureestern und insbesondere Kohlenstofffasern. Die anorganischen und organischen Füllstoffe können einzeln oder

als Gemische verwendet werden und werden der Reaktionsmischung vorteilhafterweise in Mengen von 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (a) bis (f), einverleibt, wobei jedoch der Gehalt an Matten, Vliesen und Geweben aus natürlichen und synthetischen Fasern Werte bis 80 erreichen kann.

Nähere Angaben über die oben genannten anderen üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur, beispielsweise der Monographie von J.H. Saunders und K.C. Frisch "High Polymers" Band XVI, Polyurethanes, Teil 1 und 2, Verlag Interscience Publishers 1962 bzw. 1964, oder dem oben zitierten Kunststoffhandbuch, Polyurethane, Band VII, Hanser-Verlag München, Wien, 1. bis 3. Auflage, zu entnehmen.

15

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane werden die organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanate (a), das Graftpolyol (b) und gegebenenfalls die weiteren gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen (c) sowie weiteren Bestandteilen (d) bis (f) in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, dass das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate (a) zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der Komponenten (b) bis (f) weniger als 0,95 : 1, vorzugsweise weniger als 0,70 : 1, beträgt.

25

Polyurethanschaumstoffe nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden vorteilhafterweise nach dem one-shot-Verfahren, beispielsweise mit Hilfe der Hochdruck- oder Niederdruck-Technik in offenen oder geschlossenen Formwerkzeugen, beispielsweise metallischen Formwerkzeugen hergestellt. Üblich ist auch das kontinuierliche Auftragen des Reaktionsgemisches auf geeignete Bandstraßen oder der diskontinuierliche Eintrag in offene Blockformen zur Erzeugung von Schaumblöcken.

Als besonders vorteilhaft, insbesondere bei Formschaumstoffen, hat es sich erwiesen, nach dem Zweikomponentenverfahren zu arbeiten und die Aufbaukomponenten (b) bis (f) zu einer sogenannten Polyolkomponente, oft auch als Komponente A bezeichnet, zu vereinigen und als Isocyanatkomponente, oft auch als Komponente B bezeichnet, die organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanate (a), besonders bevorzugt ein NCO-Prepolymer oder Mischungen aus diesem Prepolymeren und weiteren Polyisocyanaten, und gegebenenfalls Treibmittel (e) zu verwenden. Blockschaumstoffe werden üblicherweise nach dem Mehrkomponenten-Verfahren (Einzeldosierung der Roh- und Zusatzstoffe oder mehrere verschiedene Vormischungen) hergestellt. Die Reaktionsprodukte werden bei Blockschäumen in einem Mischkopf zusammengeführt und

direkt oder über einen Trog auf die offene Schäumbahn gegeben.  
Die Temperaturen liegen dabei vorzugsweise zwischen 20 und 25°C.

- Die Ausgangskomponenten werden bei einer Temperatur von 15 bis 90°C, vorzugsweise von 20 bis 60°C und insbesondere von 20 bis 35°C, gemischt und in das offene oder gegebenenfalls unter erhöhtem Druck in das geschlossene Formwerkzeug eingebracht oder bei einer kontinuierlichen Arbeitsstation auf ein Band, das die Reaktionsmasse aufnimmt, aufgetragen. Die Vermischung kann mechanisch mittels eines Rührers, mittels einer Rührschnecke oder durch eine Hochdruckvermischung in einer Düse durchgeführt werden. Die Formwerkzeugtemperatur beträgt zweckmäßigerweise 20 bis 110°C, vorzugsweise 30 bis 60°C und insbesondere 35 bis 55°C.
- 15 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethanschaumstoffe weisen vorteilhafterweise eine Dichte von 10 bis 150 kg/m<sup>3</sup>, vorzugsweise von 40 bis 60 kg/m<sup>3</sup> bei Formschäumen und vorzugsweise von 14 bis 100 kg/m<sup>3</sup> und insbesondere von 20 bis 80 kg/m<sup>3</sup> bei Blockschäumen, auf. Die Stauchhärten liegen dann im Bereich von 1 bis 20 kPa, vorzugsweise bei 1,5 bis 12 kPa.

Die vorliegende Erfindung soll anhand der angeführten Beispiele erläutert werden, ohne jedoch hierdurch eine entsprechende Eingrenzung vorzunehmen.

Beispiele:

Rohstoffe

30

Zur Herstellung der Graftpolyole sowie der Graftpolyol-Mischungen kamen die folgenden Rohstoffe zum Einsatz:

- 35 Polyol 1: Polyetheralkohol auf Basis Glycerin, Monoethylenglycol, Propylenoxid und Ethylenoxid, Hydroxylzahl: 48 mg KOH/g, Viskosität bei 25°C: 540 mPas, geeignet für konventionellen Blockschaum
- 40 Polyol 2: Polyetheralkohol auf Basis Glycerin, Propylenoxid und Ethylenoxid, Hydroxylzahl: 35 mg KOH/g, Viskosität bei 25°C: 850 mPas, geeignet für high resilience (HR)-Blockschaum und Formschaum

45

Polyol 3: Polyetheralkohol auf Basis Glycerin, Propylen-oxid und Ethylenoxid; EO-Gehalt 73 Gew.-%, Hydroxylzahl: 42 mg KOH/g, Viskosität bei 25°C: 950 mPas, Zellöffnerpolyol

5

Initiator 1: Wako<sup>®</sup> V-601, Dimethyl-2,2'-azobis-isobutylat, Wako Chemicals GmbH

10

Initiator 2: Vazo<sup>®</sup> 67, 2,2'-Azobis (2-methylbutyronitril), Du Pont de Nemours GmbH

Initiator 3: Trigonox<sup>®</sup> 121, Tert.-Amylperoxy-2-ethyl-hexanoat, Akzo Nobel Chemicals

15 Makromer 1:

Monofumarat-Ester, bei dem die zweite Säuregruppe mit Propylenoxid umgesetzt wurde, eines Polyetheralkohols auf Basis Trimethylenpropan und Propylenoxid; Hydroxylzahl: 19 mg KOH/g

20 Makromer 2:

Monofumarat-Ester, bei dem die zweite Säuregruppe mit Propylenoxid umgesetzt wurde, eines Polyetheralkohols auf Basis Glycerin, Propylenoxid, Ethylenoxid; Hydroxylzahl: 22 mg KOH/g

25 Makromer 3:

3-Isopropenyl- $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl-isocyanat (TMI)-Addukt eines Polyetheralkohols auf Basis Sorbitol, Propylenoxid und Ethylenoxid, Hydroxylzahl: 16 mg KOH/g

30 Styren:

Styrol, stabilisiert mit 4-tert.-Butylbrenzkatechin (TBC), BASF AG

Acrylnitril:

Acrylnitril, stabilisiert mit Monomethyletherhydrochinon (MEHQ), BASF AG

35

Synthese des Fumarat-Macromers (Macromer 1 und 2)

Zum Basispolyol mit einem Wassergehalt von < 0,02 Gew.-% wurden Kalzium-Naphtenat (0,5 Gew.-%, bezogen auf Basispolyol) und  
40 Maleinsäureanhydrid (0,8 mol pro mol Basispolyol) gegeben. Unter Stickstoffatmosphäre und Rühren wurde das Reaktionsgemisch auf 125°C erwärmt. Während der anschließenden zweistündigen Reaktionszeit bildete sich der Halbester der Maleinsäure mit dem Basispolyol. Nach Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 143°C wurde ein  
45 Überschuss an Propylenoxid (4,4-fach, bezogen auf die molare Menge an Maleinsäureanhydrid) zugegeben und das Reaktionsgemisch ließ man für weitere 8 Stunden reagieren. Zum Ende der Reaktions-

periode wurde der Überschuss an Propylenoxid unter Vakuum entfernt, das Produkt auf 25°C abgekühlt und mit Antioxidanzien stabilisiert.

#### 5 Synthese des TMI-Macromers (Macromer 3)

Zum Basispolyol mit einem Wassergehalt < 0,02 Gew.-% wurden bei einer Temperatur von 80°C unter Rühren Dibutylzinndilaurat als Veresterungskatalysator und 3-Isopropenyl- $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl-isocyanat (TMI) (0,8 mol per mol Basispolyol) gegeben. Das Gemisch wurde für eine weitere Stunde bei 80°C gerührt. Anschließend wurde Phosphorsäure zur Deaktivierung des Katalysators zugegeben und das Produkt auf 25°C abgekühlt und mit Antioxidanzien stabilisiert.

15

#### Bestimmung der Viskosität

Die Viskosität der Polyole bei 25°C wurde mit einem Rotationsviskosimeter Rheotec RC 20 unter Verwendung der Spindel CC 25 DIN (Spindel-Durchmesser: 12,5 mm, Messzylinder-Innendurchmesser: 13,56 mm) bei einer Scherrate von 50 1/s bestimmt.

20

#### Bestimmung des Feststoffgehaltes

Der Feststoffgehalt der Graftpolyole und Graftpolyol-Mischungen wurde gravimetrisch ermittelt. Dazu wurden ca. 2 g Graftpolyol mit ca. 80 g Isopropanol in einem Zentrifugenröhrchen fein dispergiert. Anschließend wurde der Feststoff in einer Hochgeschwindigkeitszentrifuge Sorvall RC 26 Plus bei 20000 U/min (44670 g) abgetrennt. Nach Dekantieren der sich über dem Feststoff befindlichen flüssigen Phase wurde der Feststoff noch weitere zweimal in Isopropanol redispergiert, gefolgt vom Zentrifugieren und dem Abtrennen der flüssigen Phase. Nach Trocknen des Feststoffes bei 80°C und einem Druck von < 1 mbar für mindestens zwei Stunden in einem Vakuumtrockenschrank wurde der prozentuale Feststoffgehalt aus der Masse des abgetrennten Feststoffes und der Masse des eingesetzten Graftpolyols berechnet.

30

35

Beispiel 1:            Synthese eines Graftpolyols mit breiter Teilchengrößenverteilung

40

Zur Herstellung von Graftpolyol 1 (GP 1) nach dem kontinuierlichen Verfahren unter Druck wurde ein 300 ml Rührreaktor mit kontinuierlichem Zu- und Abfluss eingesetzt. Der Reaktor wurde vor dem Reaktionsstart vollständig mit Polyol 2 oder Graftpolyol aus der vorhergehenden Synthese gefüllt und unter intensivem Rühren auf Synthesetemperatur von 133°C erwärmt. Die Reaktions-

45

mischung wurde in zwei Dosierbehältern bereitgestellt und mit den angegebenen Dosiergeschwindigkeiten über einen statischen In-line-Mixer über eine Öffnung am Reaktorboden in den Reaktor gepumpt.

5

Dosierstrom 1	Dosiergeschwindigkeit: 14,54 g/min
Acrylnitril	449,96 g
Styren	900,05 g
Isopropanol	202,50 g

10

Dosierstrom 2	Dosiergeschwindigkeit: 15,46 g/min
Polyol 2	1578,45 g
Makromer 2	60,75 g
Initiator 2	10,80 g

15

Gleichzeitig wurde das Rohgraftpolyol über ein regelbares, federbelastetes Rückhalteventil am Reaktorkopf entnommen. In der Startphase wurde das erhaltene Produkt verworfen. Der kontinuierliche Zustand wird üblicherweise nach 10-maligem Austausch des

20 Reaktorinhaltes (10 turn over), das entsprach ca. 3000 ml, erreicht. Das den Reaktor verlassende Rohgraftpolyol wurde in einem Glaskolben aufgefangen und anschließend bei einer Temperatur von 135°C unter Vakuum ( $< 0,1$  mbar) von den nicht umgesetzten Monomeren und anderen flüchtigen Verbindungen befreit. Das Endprodukt

25 wurde abschließend mit Antioxidanzien stabilisiert. GP 1 hatte eine Viskosität von 13000 mPas bei einem Feststoffgehalt von 45,0 Gew.-% und zeichnete sich durch eine breite Teilchengrößenverteilung entsprechend Bild 1 aus.

30 Beispiel 2:        Synthese von Graftpolyolen mit monomodaler Teilchengrößenverteilung (Tabelle 1)

Die Herstellung der Graftpolyole mit monomodaler Teilchengrößenverteilung nach dem Semi Batch Verfahren erfolgte in einem

35 2 Liter Autoklaven, ausgestattet mit 2-stufigem Rührwerk, innenliegenden Kühlschlangen und elektrischem Heizmantel. Vor Beginn der Reaktion wurde der Reaktor mit einem Gemisch aus Carrierpolyol und Macromer befüllt, mit Stickstoff gespült und auf Synthesetemperatur von 125°C erwärmt. Bei einigen Synthesen wurde der

40 Reaktionsvorlage neben dem Carrierpolyol und dem Macromer zusätzlich ein Graftpolyol als Saat zugesetzt. Bei einer weiteren Gruppe von Versuchen wurde nur ein Teil des Macromers im Reaktor vorgelegt. Die verbleibende Menge wurde während der Synthese über einen unabhängigen Dosierstrom in den Reaktor überführt. Beginn

45 und Ende der Macromerdosierung sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Der restliche Teil der Reaktionsmischung, bestehend aus weiterem Carrierpolyol, Initiator, den Monomeren und dem Reaktionsmoderator, wurde in zwei Dosierbehältern vorgelegt. Die Synthese der Graftpolyole erfolgte durch Überführen der Rohstoffe aus den

5 Dosierbehältern mit konstanter Dosiergeschwindigkeit über einen statischen In-Line-Mischer in den Reaktor. Die Dosierdauer für das Monomer-Moderator-Gemisch betrug 150 Minuten, während das Polyol-Initiator-Gemisch über 165 Minuten in den Reaktor dosiert wurde. Nach weiteren 10 bis 30 Minuten Nachreaktionszeit bei

10 Reaktionstemperatur wurde das Rohgraftpolyol über das Bodenablaufventil in einen Glaskolben überführt. Anschließend wurde das Produkt bei einer Temperatur von 135°C unter Vakuum ( $< 0,1$  mbar) von den nicht umgesetzten Monomeren und anderen flüchtigen Verbindungen befreit. Das Endprodukt wurde abschließend mit Anti-

15 oxidanzien stabilisiert.

Beispiel 3: Herstellung von Graftpolyolen mit bimodaler Teilchengrößenverteilung durch Mischen von Graftpolyolen mit monomodaler Teilchengrößenverteilung (Tabelle 2)

20

Graftpolyole mit deutlich separierter, bimodaler Teilchengrößenverteilung wurden durch Mischen von Graftpolyolen mit enger, monomodaler Teilchengrößenverteilung und unterschiedlichen

25 Teilchengrößen hergestellt. Das Mischen der Graftpolyole erfolgte in einem Rührbehälter mit Vollrath-Scheibenrührer. Jedoch können alle bekannten Mischverfahren (kontinuierlich bzw. diskontinuierlich) zum Einsatz kommen. Da durch das Mischen eventuell Luft in das Gemisch eingetragen werden kann, ist es vorteilhaft, die

30 Untersuchung der Graftpolyolmischungen erst 24 Stunden nach Herstellung der Mischung zu beginnen.

Graftpolyolmischungen, hergestellt aus Graftpolyolen mit enger, monomodaler Teilchengrößenverteilung, annähernd gleichem Fest-

35 stoffgehalt und basierend auf dem gleichen Carrierpolyol, zeigt Tabelle 2, Beispiele A - C. Deutlich ist die Abhängigkeit der Viskosität vom Mischungsverhältnis und damit vom Verhältnis (vol-%) von kleinen zu großen Teilchen zu erkennen.

40 Zum Mischen wurden aber auch Graftpolyole mit einer monomodalen Teilchengrößenverteilung eingesetzt, die sich in der Reaktivität und der Viskosität des Carrierpolyols unterschieden (Tabelle 2, D). Durch die unterschiedliche Reaktivität der Carrierpolyole war es möglich, in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis gleichzeitig

45 das Schäumverhalten zu beeinflussen. Die Viskosität der Graftpolyolmischung wurde in diesem Beispiel durch das Verhältnis von

kleinen und großen Teilchen und das Verhältnis der unterschiedlich viskosen Carrierpolyole bestimmt.

Beispiel 4:           Synthese von Graftpolyolen mit bimodaler  
5                   Teilchengrößenverteilung (Tabelle 3)

Graftpolyole mit der erfindungsgemäßen, bimodalen Teilchengrößenverteilung wurden auch direkt im Semi Batch Verfahren hergestellt, wobei die gleiche Reaktionsapparatur wie in Beispiel 2  
10 zum Einsatz kam. Vor Beginn der Reaktion wurde der Reaktor mit einem Gemisch aus Carrierpolyol, Macromer und dem Saatgraftpolyol befüllt, mit Stickstoff gespült und auf Synthesetemperatur von 125°C erwärmt. Der restliche Teil der Reaktionsmischung, bestehend aus weiterem Carrierpolyol, Initiator, den Monomeren und dem  
15 Reaktionsmoderator, wurde in mindestens zwei Dosierbehältern vorgelegt. Bei einigen Synthesen wurde nur ein Teil des Macromers im Reaktor vorgelegt und die verbleibende Menge während der Reaktion über einen unabhängigen Dosierstrom in den Reaktor dosiert. Beginn und Ende der Macromerdosierung sind Tabelle 3 zu entnehmen.  
20 Die Synthese der Graftpolyole erfolgte durch Überführen der Rohstoffe aus den Dosierbehältern mit konstanter Dosiergeschwindigkeit über einen statischen In-Line-Mischer in den Reaktor. Die Dosierdauer für das Monomer-Moderator-Gemisch betrug 150 Minuten, während das Polyol-Initiator-Gemisch über 165 Minuten in den  
25 Reaktor dosiert wurde. Nach weiteren 15 Minuten Nachreaktionszeit bei Reaktionstemperatur wurde das Rohgraftpolyol über das Bodenablaufventil in einen Glaskolben überführt. Anschließend wurde das Produkt bei einer Temperatur von 135°C unter Vakuum (< 0,1 mbar) von den nicht umgesetzten Monomeren und anderen flüchtigen  
30 Verbindungen befreit. Das Endprodukt wurde abschließend mit Antioxidanzien stabilisiert.

35

40

45



Tabelle 1: Synthese von Graftpolyolen (GP) mit monomodaler Teilchengrößenverteilung

Versuchsnummer	GP 2	GP 3	GP 4	GP 5	GP 6	GP 7	GP 8	GP 9	GP 10	GP 11
Reaktionsvorlage (g)										
Polyol 1	-	-	-	396,44	387,76	387,67	396,56	395,42	365,11	367,07
Polyol 2	570,67	571,83	360,64	-	-	-	-	-	-	-
Macromer 1	-	-	23,67	20,90	21,54	21,54	17,79	21,01	-	-
Macromer 2	24,82	23,17	-	-	-	-	-	-	-	-
Macromer 3	-	-	-	-	-	-	-	-	2,75	1,00
Graftpolyol - Name	-	-	GP 7	-	-	-	-	GP 5	-	-
- Menge	-	-	188,12	-	-	-	-	132,33	-	-
Dosierstrom 1 (g)										
Acrylnitril	183,85	183,85	207,65	184,31	189,91	189,91	185,25	185,25	203,38	203,45
Styren	367,75	367,75	415,35	368,69	379,89	379,89	370,55	370,55	406,81	406,95
Dodecanthiol	5,57	5,57	6,54	5,81	5,98	6,21	5,84	5,61	6,41	6,41
Dosierstrom 2 (g)										
Polyol 1	-	-	-	421,30	412,07	411,98	421,43	420,21	388,00	390,09
Polyol 2	244,57	245,07	383,25	-	-	-	-	-	-	-
Initiator 1	-	-	2,90	-	-	2,80	2,58	-	2,84	2,84
Initiator 2	-	-	-	-	2,85	-	-	-	-	-
Initiator 3	2,76	2,76	-	2,54	-	-	-	1,95	-	-
Dosierstrom 3 (g)										
Macromer 3	-	-	-	-	-	-	-	-	24,71	22,20
Dosierzeit (min)	-	-	-	-	-	-	-	-	10 - 30	20 - 30
Total (g)	1400,00	1400,00	1588,12	1400,00	1400,00	1400,00	1400,00	1532,33	1400,00	1400,00

Versuchsnummer	GP 2	GP 3	GP 4	GP 5	GP 6	GP 7	GP 8	GP 9	GP 10	GP 11
<b>Graftpolyoleigenschaften</b>										
Feststoffgehalt (Gew.-%) *	40,00	40,0	45,0 / 40,0	39,9	40,9	41,0	40,1	40,0	44,0	44,1
Viskosität (mPas) *	11200	9310	10420 / 6300	4640	4990	4950	4550	4120	5480	5250
Teilchengröße (Mode-Wert) (µm)	0,2	0,35	0,9	0,3	0,35	0,35	0,5	0,8	0,9	1,1
Anteil Feststoffgehalt d. Graftpolyols in Reaktionsvorlage am Feststoffgehalt des resultierenden Graftpolyols (%)	-	-	10,79	-	-	-	-	8,61	-	-

\* = Feststoffgehalt bzw. Viskosität nach Synthese / Feststoffgehalt bzw. Viskosität nach Verdünnen mit weiterem Carrierpolyol

Tabelle 2: Graftpolyol-Mischungen (GM) mit bimodaler Teilchengrößenverteilung, hergestellt aus Graftpolyolen mit monomodaler Teilchengrößenverteilung

5

Versuchsserie	Name der Mischung	Mischung aus	Kleine Teilchen Anteil Polyol A (Gew.-%)	Große Teilchen Anteil Polyol B (Gew.-%)	Viskosität (mPas)	
10	A	GM 1	0	100	4120	
		GM 2	Polyol A = GP 5	20	80	3610
		GM 3	und	30	70	3500
		GM 4	Polyol B = GP 9	40	60	3570
		GM 5		50	50	3750
		GM 6		100	0	4640
15	B	GM 7	0	100	6300	
		GM 8	Polyol A = GP 2	20	80	5130
		GM 9	und	30	70	4780
		GM 10	Polyol B = GP 4	40	60	5050
		GM 11		50	50	5920
		GM 12		100	0	11200
20	C	GM 13	0	100	6300	
		GM 14	Polyol A = GP 3	20	80	5200
		GM 15	und	30	70	5011
		GM 16	Polyol B = GP 4	40	60	5150
		GM 17		50	50	5680
		GM 18		100	0	9310
25	D	GM 19	0	100	6300	
		GM 20	Polyol A = GP 5	20	80	4880
		GM 21	und	30	70	4558
		GM 22	Polyol B = GP 4	40	60	4518
		GM 23		50	50	4835
		GM 24		100	0	4640
30						

Tabelle 3: Synthese von Graftpolyolen mit bimodaler Teilchengrößenverteilung

Versuchsnummer	GP 12	GP 13	GP 14	GP 15	GP 16	GP 17	GP 18	GP 19	GP 20	GP 21	GP 22
Reaktionsvorlage (g)											
Polyol 1	367,26	363,98	367,26	359,27	366,42	365,64	—	—	353,75	—	—
Polyol 2	—	—	—	—	—	—	360,64	358,49	—	348,60	353,70
Macromer 1	23,07	30,52	23,07	23,66	23,13	23,30	23,67	23,83	—	—	—
Macromer 2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Macromer 3	—	—	—	—	—	—	—	—	22,43	22,36	22,34
Graftpolyol – Name	GP 5	GP 5	GP 5	GP 5	GP 7	GP 8	GP 7	GP 8	GP 10	GP 10	GP 11
– Menge	22,90	81,66	98,91	87,47	85,06	121,72	86,61	124,50	110,59	109,54	115,28
Dosierstrom 1 (g)											
Acrylnitril	203,45	203,45	203,45	208,58	203,91	204,38	207,65	209,05	208,11	212,78	212,78
Styren	406,95	406,95	406,95	417,22	407,89	408,82	415,35	418,15	416,29	425,62	425,62
Dodecanthiol	6,17	6,17	6,17	6,57	6,42	6,44	6,54	6,59	6,56	6,70	6,70
Dosierstrom 2 (g)											
Polyol 1	390,29	386,80	390,29	381,80	389,40	388,57	—	—	375,93	—	—
Polyol 2	—	—	—	—	—	—	383,25	380,97	—	370,45	375,88
Initiator 1	—	—	—	—	2,83	2,85	2,90	2,92	2,90	2,97	2,97
Initiator 2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Initiator 3	2,81	2,14	2,81	2,90	—	—	—	—	—	—	—
Dosierstrom 3 (g)											
Macromer 3	—	—	—	—	—	—	—	—	14,04	10,52	—
Dosierzeit (min)	—	—	—	—	—	—	—	—	10 – 20	10 – 17	—
Total (g)	1422,90	1481,66	1498,91	1487,47	1485,06	1521,72	1486,61	1524,50	1510,59	1509,54	1515,28

Versuchsnummer	GP 12	GP 13	GP 14	GP 15	GP 16	GP 17	GP 18	GP 19	GP 20	GP 21	GP 22
<b>Grafpolyoleigenschaften</b>											
Feststoffgehalt (Gew.-%) *	44,1 / 40,0	43,8 / 40,0	43,9 / 40,0	45,2 / 44,0	44,0 / 40,0	44,0 4820	45,0 / 40,0 8150 / 5010	45,0 8100	44,85 4720	46,85 8440	46,8 8590
Viskosität (mPas) *	7630 / 4090	5580 / 3740	5370 / 3540	5890 / 5220	4880 / 3490						
<b>Kleine / Große Teilchen</b>											
Teilchengröße d. Peaks (µm)	0,3 / 0,8	0,2 / 0,7	0,3 / 0,8	0,3 / 0,8	0,3 / 0,8	0,3 / 0,8	0,3 / 0,8	0,3 / 0,8	0,3 / 1,3	0,3 / 1,3	0,3 / 1,8
Volumenanteil d. (%)	73 / 27	40 / 60	20 / 80	30 / 70	30 / 70	30 / 70	30 / 70	30 / 70	30 / 70	30 / 70	35 / 65
Anteil Feststoffgehalt d. Grafpolyols in Reaktionsvorlage am Feststoffgehalt d. result. Grafpolyols (%)	1,46	5,02	6,00	5,19	5,34	7,29	5,31	7,28	7,18	6,82	7,17

\* = Feststoffgehalt bzw. Viskosität nach Synthese / Feststoffgehalt bzw. Viskosität nach Verdünnen mit weiterem Carrierpolyol

Vergleich der Polyol- und Schaum-Eigenschaften von Graftpolyolen mit breiter Teilchengrößenverteilung, monomodaler Teilchengrößenverteilung und bimodaler Teilchengrößenverteilung

5

Polyol-Eigenschaften

Graftpolyole mit bimodaler Teilchengrößenverteilung zeichnen sich gegenüber Graftpolyolen mit monomodaler Teilchengrößenverteilung und Graftpolyolen mit breiter Teilchengrößenverteilung durch eine niedrigere Viskosität bei gegebenem Feststoffgehalt aus.

Die Graftpolyole GP 1 und GP 19 basieren auf dem gleichen Carrierpolyol (Polyol 2) und haben beide einen Feststoffgehalt von 45 Gew.-%. Trotzdem hat das Graftpolyol GP 19 mit bimodaler Teilchengrößenverteilung mit einer Viskosität von 8100 mPas im Vergleich zu GP 1 mit einer breiten Teilchengrößenverteilung und einer Viskosität von 13000 mPas eine um ca. 38 % niedrigere Viskosität.

20

Auch im Vergleich zu Graftpolyolen mit einer engen monomodalen Teilchengrößenverteilung zeichnen sich Graftpolyole mit einer bimodalen Teilchengrößenverteilung durch eine niedrigere Viskosität aus. Dabei ist es gleichgültig, ob die bimodale Teilchengrößenverteilung durch Mischen von zwei Graftpolyolen mit monomodaler Teilchengrößenverteilung oder direkt während der Synthese entstanden ist.

Abb. 5 zeigt, dass der Abfall der Viskosität vom Volumenanteil der kleinen und großen Teilchen in der Teilchengrößenverteilung abhängt. Auch die Versuchsserien B und C in Tabelle 2 verdeutlichen, dass die Viskosität bei einem Anteil von 30 vol-% kleinen Teilchen und 70 vol-% großen Teilchen in der Teilchengrößenverteilung auf ein Minimum fällt.

35

Der Abfall der Viskosität beträgt mindestens 5 %, besonders bevorzugt 12 bis 30 % (z. B. Vergleich GM 1 mit GM 3 und GP 7 mit GP 16) und erreichte in einigen Fällen bis 45 % und mehr (z. B. Vergleich GP 2 und GP 3 mit GP 18).

40

Die erfindungsgemäßen Graftpolyole mit einer bimodalen Teilchengrößenverteilung besitzen ein besseres Fließverhalten unter Scherbelastung. Deutlich zeigte sich dies beim Filtrieren der Graftpolyole bzw. der Graftpolyolmischungen. Die Filtrationsversuche wurden im 25 t-Maßstab mit 3 parallel geschalteten Filtern der Fa. Ronningen & Petter (Typ CF-1600) und Multi-Layer-

Filtereinsätzen durchgeführt. Die Porengröße der Filtereinsätze zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4: Vergleich der Filtrierbarkeit der Graftpolyole

5

10

15

Graftpolyol	GP 1	GP 19
Carrierpolyol	Polyol 2	
Feststoffgehalt (Gew.-%)	45,0	45,0
Viskosität (mPas)	13000	8100
Porengröße d. Filter ( $\mu\text{m}$ )	50 x 50	25 x 25
Filtrationsgeschwindigkeit (t/h)	< 1	4
	GP 7	GP 17
Carrierpolyol	Polyol 1	
Feststoffgehalt (Gew.-%)	41	44
Viskosität (mPas)	4.950	4.820
Porengröße d. Filter ( $\mu\text{m}$ )	25 x 25	25 x 25
Filtrationsgeschwindigkeit (t/h)	3	6

20

Aufgrund der niedrigeren Viskosität und der bimodalen Teilchengrößenverteilung ließ sich das Graftpolyol GP 19 durch 4-fach feinere Filter (kleinere Poren) mit einer 4-fach höheren Geschwindigkeit im Vergleich zum Graftpolyol GP 1 mit einer breiten Teilchengrößenverteilung reinigen (Tabelle 4). Beide Graftpolyole basieren auf dem gleichen Carrierpolyol.

25

30

Die Graftpolyole GP 7 (monomodal) und GP 17 (bimodal) besitzen nahezu die gleiche Viskosität. Jedoch beträgt der Feststoffgehalt von GP 17 bei dieser Viskosität 44 Gew.-%, während das Graftpolyol GP 7 nur 41 Gew.-% Feststoff enthält. Wie Tabelle 4 zeigt, konnte trotz des höheren Feststoffgehaltes von GP 17 mit einer höheren Geschwindigkeit im Vergleich zu GP 7 gefiltert werden.

35

40

Bei gleicher Filterfläche zeichnen sich Graftpolyole mit einer bimodalen Teilchengrößenverteilung im Vergleich zu Graftpolyolen mit einer monomodalen bzw. breiten Teilchengrößenverteilung durch eine höhere Filtrationsgeschwindigkeit aus. Im Umkehrschluss ist es jedoch auch möglich, dass vergleichbare Filtrationsgeschwindigkeiten bei Graftpolyolen mit der erfindungsgemäßen bimodalen Teilchengrößenverteilung mit geringeren Filterflächen realisiert werden können.

45

## Beispiel 5: Verarbeitung und Schaumstoffeigenschaften

Rezepturen und Testmethoden (Tabellen 5 - 8)

- 5 Graftpolyole mit der erfindungsgemäßen bimodalen Teilchengrößenverteilung wurden im Vergleich zu Graftpolyolen mit einer monomodalen bzw. breiten Teilchengrößenverteilung in Blockweichschaum- und Formweichschaum-Rezepturen miteinander verglichen. Die zum Einsatz gelangten Rohstoffe, die Rezepturen für die
- 10 jeweiligen Schaumtypen sowie die Prüfmethoden zur Beurteilung des Schäumverhaltens bzw. der Schaumeigenschaften zeigen die Tabellen 5 - 8.

15 Tabelle 5: Formulierungen und Rohstoffe für die Austestung von nichtreaktiven Graftpolyolen im Blockweichschaum (Conventional Slab Foam)

Formulierung (Angaben in Gewichtsteilen)		HLB I *)	HLB II **)
Brutto-Schaumdichte (kg/m <sup>3</sup> )		35	25
20 Graftpolyol GP/GM (s. Tabellen 1-3) + Polyol 1		100,00	100,00
Wasser		2,90	4,30
Tegostab B 4900 <sup>1)</sup>		0,95	1,00
Lupragen N 201 <sup>2)</sup>	(3 : 1)	0,14	0,10
Lupragen N 206 <sup>3)</sup>			
Zinnoktoat		0,18	0,24
25 Lupranat T 80 <sup>4)</sup> (Index)		112	110

\*) siehe auch Tabelle 9

\*\*) siehe auch Tabelle 10

- 30 1) Silikonstabilisator, Goldschmidt AG  
 2) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, BASF AG  
 3) Bis(2-dimethylaminoethyl)ether, BASF AG  
 4) Toluylendiisocyanat; 80 % 2,4- und 20 % 2,6-Isomeres, BASF

35 Tabelle 6: Formulierungen und Rohstoffe für die Austestung von reaktiven Graftpolyolen im Blockweichschaum (High Resilience Slab Foam)

Formulierung (Angaben in Gewichtsteilen)		HR I *)	HR II *)	HR III *)
40 Graftpolyol GP/GM (s. Tabellen 1 - 3) : Polyol 2		100,00 (25 % bzw. 15 % Feststoffanteil)		
DEOA <sup>1)</sup>		1,30	1,30	1,20
Lupragen VP 9600 <sup>2)</sup>		2,00	2,00	1,00
Wasser (gesamt)		2,50	2,50	2,50
Tegostab B 4380 <sup>3)</sup>		1,00	1,00	1,00
Lupragen N 201 <sup>4)</sup>		0,20	0,18	0,04
45 Lupragen N 206 <sup>5)</sup>		0,03	—	—
Zinnoktoat		0,12	0,15	0,18
Lupranat T 80 <sup>6)</sup> (Index)		110	110	105



\*) siehe auch Tabelle 11

- 1) Diethanolamin als 80 %ige wässrige Lösung; BASF AG
- 2) Vernetzungsmittel, 75 %ige wässrige Mischung verschiedener Polyalkohole mit primären OH-Gruppen; Hydroxylzahl: 650 mg KOH/g, Viskosität bei 25 °C: 480 mPas
- 3) Silikonstabilisator, Goldschmidt AG
- 4) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, BASF AG
- 5) Bis(2-dimethylaminoethyl)ether, BASF AG
- 10 6) Toluylendiisocyanat, 80 % 2,4- und 20 % 2,6-Isomeres, BASF AG

Tabelle 7: Formulierungen und Rohstoffe für die Austestung von reaktiven Graftpolyolen im Formweichschaum (Molded Foam)

15

20

25

Rohstoffe (Angaben in Gewichtsteilen)	FW I *)	FW II *)	FW III *)
Polyol 2	70,4	62,83	64,63
Polyol 3	4	1,8	—
Graftpolyol (Feststoff 45 %)	20,5	30,6	30,6
DEOA <sup>1)</sup>	0,8	—	—
Glycerol	—	0,3	0,3
N 201 <sup>2)</sup>	—	0,51	0,51
NAX A1 <sup>3)</sup>	—	0,11	0,11
N 211 <sup>4)</sup>	0,3	—	—
Dabco X 8154 <sup>5)</sup>	0,7	—	—
Dabco XDM <sup>6)</sup>	0,2	—	—
Tegostab B 4690 <sup>7)</sup>	0,4	—	—
Tegostab B 8680 <sup>8)</sup>	—	0,15	0,15
Wasser	2,7	3,1	3,1
Isocyanat 1 <sup>9)</sup>	44,4	—	—
Isocyanat 2 <sup>10)</sup>	—	41,1	41,1

30

\*) siehe auch Tabelle 12

- 1) Diethanolamin als 80 %ige wässrige Lösung, BASF AG
- 2) 1,4-Diacabicyclo(2.2.2)octan, BASF AG
- 35 3) Katalysator Fa. Air Products
- 4) Dimethylaminopropylamin, BASF AG
- 5) Katalysator Fa. Air Products
- 6) Katalysator Fa. Air Products
- 7) Stabilisator Fa. Goldschmidt
- 40 8) Stabilisator Fa. Goldschmidt
- 9) Isocyanatmischung aus 2,4-, 4,4'-MDI und PMDI, NCO-Gehalt: 33 Gew.-%
- 10) Isocyanatmischung aus Lupranat<sup>®</sup> T 80 und PMDI, NCO-Gehalt: 45 Gew.-%

45

Tabelle 8: Prüfungen zur Beurteilung des Schäumverhaltens und der Schaumstoffqualität

5	Prüfwert	Bedingung	Dimension	Norm
	Zellöffnungsverhalten ZÖV	1=sehr stark 3=moderat	2=stark 4=wenig	Note
10	Rohdichte		kg/m <sup>3</sup>	DIN EN ISO 845
	Zugfestigkeit		kPa	DIN EN ISO 1798
	Reißdehnung		%	DIN EN ISO 1798
15	Stauchhärte	40% Stauchung	kPa	DIN EN ISO 3386
	Druckverformungsrest	70°C / 22h, 50% Stauchung	%	DIN EN ISO 1856
	Wet Compression Set	22h/50°C/70%/95%LF	%	ISO 1856 (–mod.)
20	Rückprallelastizität	Pendeltest	%	DIN 53573
	Weiterreißfestigkeit		N/mm	DIN 53515
25	Eindruckhärte Methode B	40 % Stauchung	N	DIN EN ISO 2439, B
	Stauchhärte		kPa	DIN EN ISO 3386–1/2
	SAG-Faktor		–	Verhältnis der Eindruckhärte bei 65% zur Eindruckhärte bei 25%
30	Offenzelligkeit		N	Maß der Kraft, die benötigt wird, um ein ungewalktes Prüfkissen auf 65% zu stauchen (3x1 Stauchung auf 65% mit Prüftellerdurchmesser 200mm)
35	Fogging	Gravimetrische Methode	mg	DIN 75201B
40	VOC	Bestimmung von gasförmigen und kondensierbaren Emissionen mittels automatischer Thermodesorption	ppm	DaimlerChrysler Prüf-anweisung "Analyse der Emission flüchtiger und kondensierbarer Substanzen aus Fahrzeuginnenausstattungs-materialien mittels Thermodesorption" Nr. PB VWL 709 – Ausgabe: 11. 01. 2001 bzw. VDA 278
45	Fogging		ppm	

Die Tabellen 9-12 zeigen die Ergebnisse der Schaumuntersuchungen. Dabei wurden Graftpolyole mit der erfindungsgemäßen bimodalen Teilchengrößenverteilung sowie mit breiter bzw. monomodaler Teilchengrößenverteilung in Blockschaum- und Formweichschaum-  
5 rezepturen miteinander verglichen.

Beispiel 5.1: Ergebnisse Blockschaum (Tabellen 9 - 11)

Beim Einsatz der Graftpolyole mit der erfindungsgemäßen,  
10 bimodalen Teilchengrößenverteilung im Vergleich zu Graftpolyolen mit breiten und mit monomodalen Teilchengrößenverteilungen in den Rezepturen HLB I und HLB II unterschieden sich die Schaumeigenschaften kaum. Es wurde jedoch ein verstärktes Zellöffnungsverhalten beobachtet, was aber ohne Einfluss auf die Aushärtephase  
15 und die Endstabilität der Schaumstoffe bleibt (Tabellen 9 und 10). Die Graftpolyole mit der erfindungsgemäßen bimodalen Teilchengrößenverteilung können unter den unterschiedlichsten äußeren Bedingungen, die normalerweise Rezepturanpassungen erfordern, über einen weiten Zinnoktoat-Bereich verschäumt werden, ohne dass  
20 eine Neigung zu Schrumpfung oder Rissbildung zu beobachten ist.

Auch im HR-Blockschaum (HR I) unterschieden sich das Schäumverhalten und die Schaumeigenschaften von GP 1 und GP 4 im Vergleich zu GP 18, GP 19 und GM 14, GM 15 nur geringfügig. Auffallend war  
25 das stärkere Zellöffnungsverhalten der bimodalen Graftpolyole GP 18, GP 19 und GM 14, GM 15 im Vergleich zu GP 1 und GP 4, das wahrscheinlich auf der veränderten Teilchengrößenverteilung beruht. Um eine Instabilität der Schaumstoffblöcke im Moment der Zellöffnung zu vermeiden, wurde durch Optimierung der Formulierung  
30 bezüglich der Aktivierung entgegengewirkt (Verhältnis Treib- zu Vernetzungskatalyse geändert, aus HR I wurde HR II). Die starke Zellöffnung hat positiv zur Folge, dass der zum Walken der Schäume erforderliche Aufwand, der der nachträglichen und vollständigen Zellöffnung dient, reduziert und der Weiter-  
35 verarbeitungsprozess erleichtert werden kann. Noch bessere Ergebnisse bezüglich der Prozessparameter werden erzielt, wenn die Vernetzungsmittel nach unten korrigiert werden (HR III).

Neben der guten Prozessbreite zeichnet sich GP 21 dadurch aus,  
40 dass bei gleichem Feststoffgehalt eine höhere Härte erzielt wird, wodurch es möglich ist, den Feststoffgehalt und/oder den TDI-Index zu senken, was in beiden Fällen zu einer Einsparung führt. Positiv ist auch zu bewerten, dass der Wet Compression Set sinkt und der SAG-Faktor steigt.

Graftpolyole (nichtreaktiv) mit der erfindungsgemäßen bimodalen Teilchengrößenverteilung zeichnen sich durch ein verbessertes Filtrationsverhalten aus. Im Vergleich zu GP 7 (monomodal) konnte GP 17 (bimodal) auf einer Flüssig-CO<sub>2</sub>-Schäummaschine vom Typ Nova-5 Flex verarbeitet werden, ohne dass ein nennenswerter Druckanstieg im Mischkopf der Maschine angezeigt wurde.

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 9: Testung nichtreaktiver Graftpolyole mit monomodaler und bimodaler Teilchengrößenverteilung im Blockschaum (Formulierung HLB I)

Formulierung HLB I *) mit	GP 5	GP 6	GP 7	GM 3	GP 15	GP 16	GP 17	GP 20
Feststoffgehalt GP/GM (Gew.-%)	39,9	40,9	41,0	40,0	45,2	44,0	44,0	44,85
Viskosität bei 25°C (mPas)	4640	4990	4950	3500	5890	4880	4820	4720
Graftpolyol GP/GM + Polyol 1 **)	100	100	100	100	100	100	100	100
Feststoffgehalt der Mischung (Gew.-%)	10	10	10	10	10	10	10	10
Formulierungsänderungen	keine	keine	0,14 N 201, ohne N 206	keine	keine	0,20 MT Zinnoktoat	0,21 MT Zinnoktoat	0,21 MT Zinnoktoat
Verschäumungseigenschaften	abgeblasen, ZÖV 2	abgeblasen, ZÖV 2	abgeblasen, ZÖV 3	gut abge- blasen, ZÖV 2	gut abge- blasen, ZÖV 1	mäßig ab- geblasen, ZÖV 3	gut abge- blasen, ZÖV 3	gut abge- blasen, ZÖV 3
<b>Schaumstoffeigenschaften</b>								
Rohdichte	31,0	31,0	31,9	31,1	30,6	30,9	30,3	31,0
Stauchhärte	5,1	5,9	5,4	5,4	5,5	5,5	6,3	6,4
Zugfestigkeit	88	100	103	102	100	94	98	93
Reißdehnung	91	99	110	106	104	98	87	78
Druckverformungsrest	3,0	2,0	0,6	2,3	2,5	2,0	2,2	1,4
Wet Compression Set	5,0	3,4	1,6	3,1	3,3	—	4,3	3,8
Rückprallelastizität	46	48	48	47	47	36	52	51
Fogging (DIN)	ø 0,2	ø 0	ø 0,4	ø 0,3	ø 0,3	ø 0,7	—	ø 0,3
VOC	ø 358	ø 354	ø 350	ø 300	ø 287	ø 338	—	ø 386
Fogging	ø 30	ø 22	ø 50	ø 32	ø 20	ø 117	—	ø 55

\*) Rezeptur siehe Tabelle 5

\*\*) Angaben in Gewichtsteilen

Tabelle 10: Testung nichtreaktiver Graftpolyole mit monomodaler und bimodaler Teilchengrößenverteilung im Blockschaum (Formulierung HLB II)

Formulierung HLB II *) mit	GP 5	GP 6	GP 7	GP 15	GM 3	GP 16	GP 17	GP 20
Feststoffgehalt GP/GM (Gew.-%)	39,9	40,9	41,0	45,2	40,0	44,0	44,0	44,85
Viskosität bei 25°C (mPas)	4640	4990	4950	5890	3500	4880	4820	4720
Graftpolyol GP/GM + Polyol I **)	100	100	100	100	100	100	100	100
Feststoffgehalt Mischung (Gew.-%)	10	10	10	10	10	10	10	10
Formulierungsänderungen	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	0,20 MT Zinnoktoat
Verschäumungseigenschaften	gut abgeblasen, ZÖV 2	sehr gut abgeblasen, ZÖV 1	abgeblasen, ZÖV 3	gut abgeblasen, ZÖV 2	gut abgeblasen, ZÖV 2	gut abgeblasen, ZÖV 3	gut abgeblasen, ZÖV 2	gut abgeblasen, ZÖV 2
Schaumstoffeigenschaften								
Rohdichte	22,2	22,2	22,4	21,8	22,0	22,0	22,1	22,2
Stauchhärte	6,4	6,0	5,4	5,5	5,7	5,7	5,6	6,1
Zugfestigkeit	94	95	98	97	100	97	99	-
Reißdehnung	82	88	98	98	100	85	92	-
Druckverformungsrest	3,7	4,0	3,1	3,7	3,6	4,7	4,1	-
Wet Compression Set	16,0	10,0	7,6	13,8	13,0	-	10,2	9,5
Rückprallelastizität	36	34	36	37	40	34	36	40
Fogging (DfN)	ø 0,3	ø 0,1	ø 0,3	ø 0,2	ø 0,2	ø 0,4	ø 0,3	-

\*) Rezeptur siehe Tabelle 5

\*\*) Angaben in Gewichtsteilen

Tabelle 11: Testung reaktiver Graftpolyole mit monomodaler und bimodaler Teilchengrößenverteilung im Blockweichschaum (Formulierung HR I bis HR III)

Versuchsnummer	GP 1	GP 4		GP 18	GM 15	GP 19	GM 14	GP 21
Feststoffgehalt GP/GM (Gew.-%)	45,0	45,0		45,0	40,0	45,0	40,2	46,85
Viskosität bei 25°C (mPas)	13000	10420		8150	5010	8100	5200	8440
Graftpolyol GP/GM + Polyol 2 **)	100	100		100	: 100	100	100	100
Feststoffgehalt Mischung (Gew.-%)	25	25	15	15	15	15	25   15	25
Formulierung *)	HR I	HR III	HR II	HR I	HR II	HR II	HR II	HR III
Formulierungsänderungen	-	-		0,10 Sn-oktoat	-	0,12 Sn-oktoat	-	0,16 Sn-oktoat
Verschäumungseigenschaften	gut abblasen, minimal gesetzt, ZÖV3	bläst stark bis gut ab, minimal gesetzt; ZÖV 2...4		sehr gut abblasen, kaum gesetzt; ZÖV 1	abgeblasen, wenig gesetzt; ZÖV 2	gut abgeblasen, wenig gesetzt; ZÖV3	gut abgeblasen, etwas gesetzt, ZÖV 2	ganz leicht abgeblasen, ZÖV 4
Schaumstoffeigenschaften								
Rohdichte	36,0	35,4	35,1	37,5	37,1	37,2	36,1	35,7
Eindruckhärte B	122 169 329	142 200 433	108 147 309	115 162 322	107 152 309	112 155 317	128 176 335	176 240 519
SAG-Faktor	2,7	3,00	2,86	2,80	2,89	2,83	2,62	2,95
Stauchhärte	3,1	5,2	3,8	2,9	2,9	3,0	3,3	5,7
Zugfestigkeit	123	135	128	122	125	123	152	135
Reißdehnung	145	85	110	128	145	132	159	97
Druckverformungsrest	2,0	3,5	3,4	4,6	4,8	4,6	4,3	3,4

Versuchsnummer	GP 1	GP 4		GP 18	GM 15	GP 19	GM 14		GP 21
Wet Compression Set	15,5	17,0	20,1	17,3	40,0	20,0	13,6	15,3	13,4
Rückprallelastizität	62	60	61	64	62	63	63	63	63
Fogging (DIN)	ø 0,9	ø 1,1 1,8...0,6	—	—	ø 1,1	ø 0,7	ø 2,1	—	ø 0,7
VOC	ø 375	ø 540	—	ø 260	ø 416	ø 300	ø 670	ø 313	—
Fogging	ø 193	ø 402	—	ø 218	ø 586	ø 316	ø 210	ø 231	—

\*) Rezepturen siehe Tabelle 6

\*\*) Angaben in Gewichtsteilen



## Beispiel 5.2: Ergebnisse Formschaum (Tabelle 12)

Die Graftpolyole mit erfindungsgemäßer bimodaler Verteilung (GP 18, GP 19, GP 21, GM 14, GM 15) zeigten in komplizierten Formteilen ein besseres Fließverhalten im Vergleich zum Graftpolyol GP 1 mit einer breiten Verteilung. Das führte zu weniger Luft einschließen bei komplizierten Formengeometrien.

- 10 Wie schon bei den Blockweichschaumrezepturen wurde auch bei den Formweichschäumen ein stärkeres Zellöffnungsverhalten bei Einsatz der Graftpolyole mit erfindungsgemäßer bimodaler Teilchengrößenverteilung im Vergleich zum Graftpolyol GP 1 beobachtet. Aufgrund des stärkeren Zellöffnungsverhaltens konnte in den Beispielformulierungen (Tabelle 7) das Zellöffnerpolyol Polyol 3 (das sind Polyole mit deutlich erhöhtem Gehalt an Ethylenoxid-Gruppen in der Polymerkette) von 4 Anteilen (Rezeptur FW I) auf 1,8 Anteile (Rezeptur FW II) bis auf 0 Anteile (Rezeptur FW III) reduziert werden. Schäume auf Basis der Graftpolyole mit
- 20 erfindungsgemäßer bimodaler Teilchengrößenverteilung unterschieden sich in den Schaumparametern nicht wesentlich von Schäumen auf Basis GP 1. Durch die Reduzierung des Zellöffneranteils konnte eine Erhöhung der Härte sowie eine leichte Verbesserung der Weiterreißfestigkeit (siehe GP 18, FW I, FW II, FW III) erreicht werden (Tabelle 12). Sowohl beim Schäumverhalten als auch bei den Schaumeigenschaften konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen Graftpolyolen festgestellt werden, deren bimodale Teilchengrößenverteilung durch Mischen von Graftpolyolen mit monomodaler Verteilung (GM 15) oder durch Synthese (GP 18, GP 19) erhalten wurde.

35

40

45

Tabelle 12: Testung reaktiver Graftpolyole mit monomodaler und bimodaler Teilchengrößenverteilung im Formweichschaum  
(Formulierung FW I bis FW III)

Graftpolyolmuster Formulierung *)	GP I			GP 18			GM 15		GP 19		GM 14		GP 21	
	FW I	FW II		FW I	FW II	FW III	FW I	FW II	FW I	FW II	FW I	FW II	FW I	FW II
Schaumparameter														
Rohdichte	58,6	48,2		59,3	49,6	48,6	59	49,1	58,8		59,6	58	59	
Reißdehnung	112	110		120	100	100	125	105	115		125	110	105	
Reißfestigkeit	135	170		150	140	150	170	170	135		145	145	150	
Zugfestigkeit	0,529	0,527		0,514	0,521	0,543	0,568	0,543	0,526		0,509	0,516	0,538	
Weiterreißfestigkeit	7,3	6,4		7,0	7,2	7,4	6,8	6,5	7,2		6,9	7,1	7,5	
Stauchhärte 40 %	3,7	3,5		3,9	3,6	4,0	4,0	3,5	3,6		4,0	3,6	4,0	
Druckverformungsrest	64	70		63	69		63	70	64		63	68	65	
Rückprallelastizität									1					
Offenzelligkeit														
1. Stauchung	588	401		420	124	375	382	216	443		430	165	429	
2. Stauchung	456	280		330	124	286	296	178	352		356	136	334	
3. Stauchung	414	244		310	130	235	274	180	310		324	140	314	

\*) Rezepturen siehe Tabelle 7

## Patentansprüche

1. Graftpolyole mit bimodaler Teilchengrößenverteilung und einem  
Gesamtfeststoffgehalt von 5 bis 65 Gew.-%, enthaltend kleine  
Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 0,05 bis 0,7  $\mu\text{m}$   
und große Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 0,4 bis  
5,0  $\mu\text{m}$ , wobei sich die bei der Darstellung mit der Methode  
der Lichtstreuungsuntersuchung gemessenen Peaks der großen  
und kleinen Teilchen nicht überlappen, und einen Gesamtgehalt  
der Feststoffe mit den definierten Teilchengrößen, bestehend  
aus einem Volumenanteil von 5 bis 45 % kleinen Teilchen und  
einem Volumenanteil von 95 bis 55 % großen Teilchen, wobei  
diese Volumenanteile sich zu 100 % ergänzen.
2. Graftpolyole gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  
sie kleine Teilchen, die gekennzeichnet sind durch einen  
Peak, der beginnt in einem Bereich von 0,05 bis 0,08  $\mu\text{m}$  und  
endet in einem Bereich von 0,4 bis 0,7  $\mu\text{m}$ , und große Teil-  
chen, die gekennzeichnet sind durch einen Peak, der beginnt  
in einem Bereich von 0,4 bis 1,0  $\mu\text{m}$  und endet in einem  
Bereich von 1,2 bis 5,0  $\mu\text{m}$ , jeweils dargestellt mit der  
Methode der Lichtstreuungsuntersuchung, enthalten, wobei  
die gemessenen Peaks sich nicht überlappen.
3. Graftpolyole gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,  
dass sie eine um mindestens 5 % geringere Viskosität bei 25°C  
im Vergleich zu einem Graftpolyol mit monomodaler Teilchen-  
größenverteilung und ausschließlich kleinen oder großen  
Teilchen aufweisen, unter der Voraussetzung dass sich die  
zu vergleichenden Graftpolyole nicht im Feststoffgehalt und  
in den Einsatzstoffen unterscheiden.
4. Graftpolyole gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch  
gekennzeichnet, dass die kleinen Teilchen einen Teilchen-  
durchmesser von 0,1 bis 0,5  $\mu\text{m}$  und die großen Teilchen  
einen Teilchendurchmesser von 0,5 bis 4,0  $\mu\text{m}$  aufweisen.
5. Graftpolyole gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch  
gekennzeichnet, dass der Gesamtfeststoffgehalt des Graft-  
polyols 10 bis 50 Gew.-% beträgt.

6. Graftpolyole gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtgehalt der Feststoffe mit den definierten Teilchengrößen aus einem Volumenanteil von 10 bis 40 % kleinen Teilchen und einem Volumenanteil von 90 bis 60 % großen Teilchen besteht, wobei diese Volumenanteile sich zu 100 % ergänzen.
7. Verfahren zur Herstellung von Graftpolyolen mit bimodaler Teilchengrößenverteilung entsprechend Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Graftpolyol mit monomodaler Teilchengrößenverteilung mit kleinen Teilchen, die einen Teilchendurchmesser von 0,05 bis 0,7  $\mu\text{m}$  aufweisen, und mindestens ein Graftpolyol mit monomodaler Teilchengrößenverteilung mit großen Teilchen, die einen Teilchendurchmesser von 0,4 bis 5,0  $\mu\text{m}$  aufweisen, in einem solchen Verhältnis miteinander gemischt werden, dass der Gesamtfeststoffgehalt des entstandenen Graftpolyols mit bimodaler Teilchengrößenverteilung aus einem Volumenanteil von 5 bis 45 % kleinen Teilchen und einem Volumenanteil von 95 bis 55 % großen Teilchen besteht, wobei sich die Volumenanteile zu 100 % ergänzen.
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Graftpolyole mit monomodaler Teilchengrößenverteilung mit kleinen Teilchen solche mit einem Teilchendurchmesser von 0,1 bis 0,5  $\mu\text{m}$  eingesetzt werden.
9. Verfahren gemäß Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Graftpolyole mit monomodaler Teilchengrößenverteilung mit großen Teilchen solche mit einem Teilchendurchmesser von 0,5 bis 4,0  $\mu\text{m}$  eingesetzt werden.
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Graftpolyol mit monomodaler Teilchengrößenverteilung mit kleinen Teilchen in einem Volumenanteil von 10 bis 40 % und das Graftpolyol mit monomodaler Teilchengrößenverteilung mit großen Teilchen in einem Volumenanteil von 90 bis 60 % eingesetzt werden, wobei diese Volumenanteile sich zu 100 % ergänzen.
11. Verfahren zur Herstellung von Graftpolyolen mit bimodaler Teilchengrößenverteilung entsprechend Anspruch 1 in einem Semi Batch Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsvorlage jeweils mindestens ein Trägerpolyol, ein Makromer und ein Graftpolyol mit monomodaler Teilchengrößenverteilung enthält, wobei der Feststoffgehalt im resultierenden Graftpolyol zu mehr als 3 Gew.-% aus dem Feststoff-

gehalt des in der Reaktionsvorlage eingesetzten Graftpolyols mit monomodaler Teilchengrößenverteilung besteht, und das Gewicht des in der Reaktionsvorlage eingesetzten Makromers, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten ethylenisch ungesättigten Monomere, 1 bis 30 Gew.-% beträgt, jedoch mindestens so groß ist, dass im weiteren Reaktionsverlauf kleine Teilchen gebildet werden.

12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die in der Reaktionsvorlage eingesetzte Makromermenge, bezogen auf die Menge der eingesetzten ethylenisch ungesättigten Monomere des resultierenden Graftpolyols, 2 bis 15 Gew.-% beträgt.
13. Verfahren gemäß Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Makromer ein Polyol mit einem mittleren Molekulargewicht von mehr als 2000 g/mol und einer Funktionalität  $\geq 2$  ist, welches mindestens eine endständige, polymerisationsfähige, ethylenisch ungesättigte Gruppe besitzt.
14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Makromer ein Polyol mit einem mittleren Molekulargewicht von mehr als 3000 g/mol ist.
15. Verwendung der Graftpolyole gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von Polyurethanen.
16. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung von organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanaten (a) mit Graftpolyolen (b) und gegebenenfalls weiteren gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen (c) in Gegenwart von Katalysatoren (d), gegebenenfalls Wasser und/oder anderen Treibmitteln (e) und gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen (f), dadurch gekennzeichnet, dass als Graftpolyole (b) solche mit einer bimodalen Teilchengrößenverteilung und einem Gesamtfeststoffgehalt von 5 bis 65 Gew.-%, enthaltend kleine Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 0,05 bis 0,7  $\mu\text{m}$  und große Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 0,4 bis 5,0  $\mu\text{m}$ , wobei sich die bei der Darstellung mit der Methode der Lichtstreuungsuntersuchung gemessenen Peaks der großen und kleinen Teilchen nicht überlappen, und einen Gesamtgehalt der Feststoffe mit den definierten Teilchengrößen, bestehend aus einem Volumenanteil von 5 bis 45 % kleinen Teilchen und

einem Volumenanteil von 95 bis 55 % großen Teilchen, wobei diese Volumenanteile sich zu 100 % ergänzen, eingesetzt werden.

5

10

15

20

25

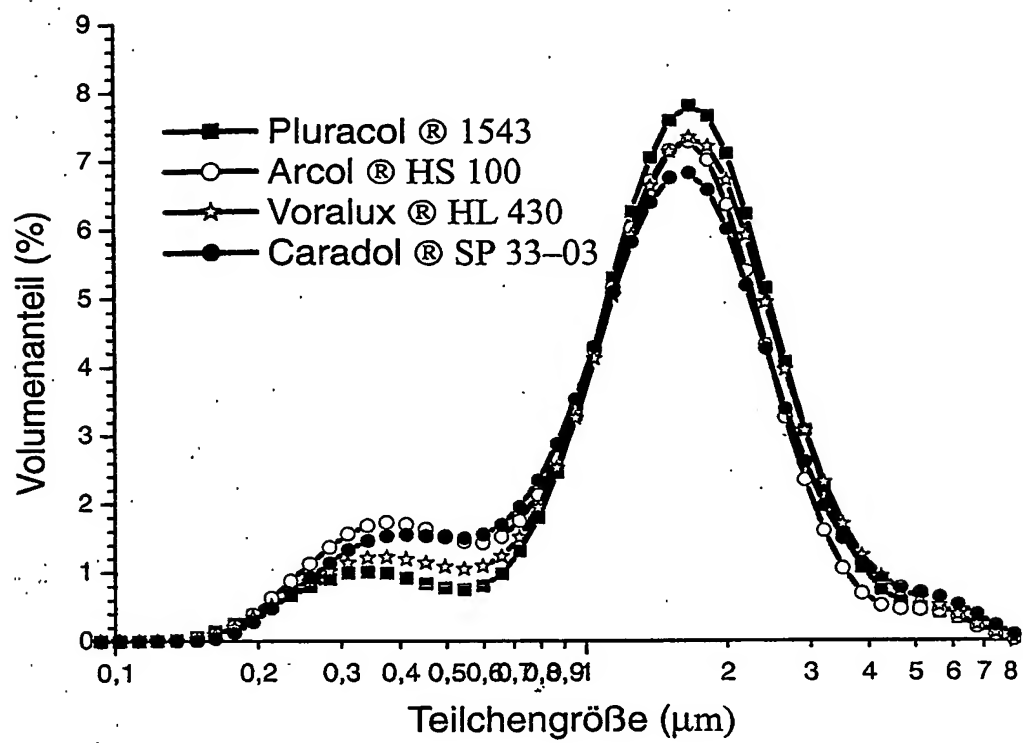
30

35

40

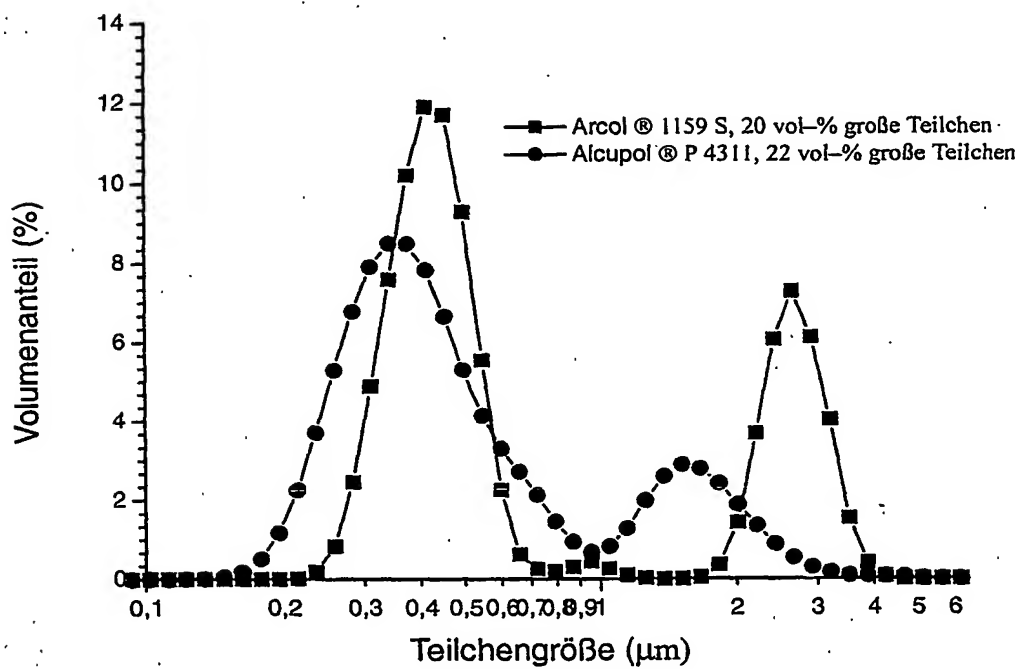
45

Bild 1: Graftpolyole mit einer breiten Teilchengrößenverteilung (teilweise mit Schulter)



2/5

Bild 2: Graftpolyole mit einer deutlich separierten, bimodalen Teilchengrößenverteilung, bei denen der Volumenanteil an kleinen Teilchen > 70 % beträgt





3/5

Bild 3: Graftpolyole mit einer erfindungsgemäßen bimodalen Teilchengrößenverteilung

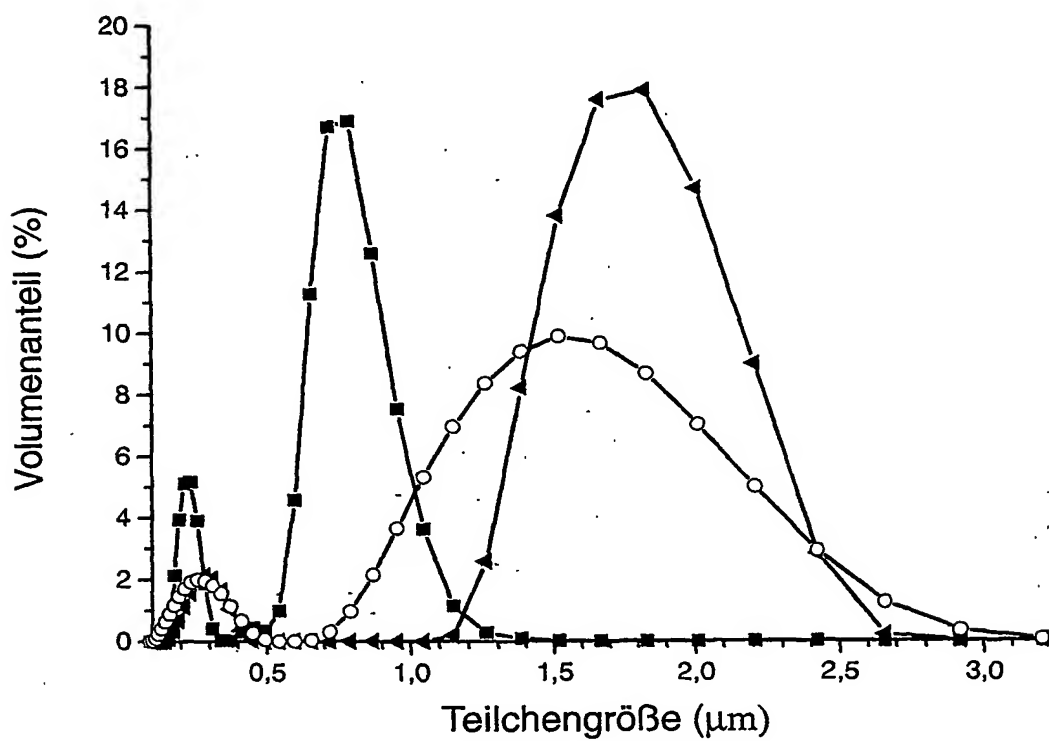


Bild 4: Graftpolyole mit einer engen, monomodalen Teilchengrößenverteilung

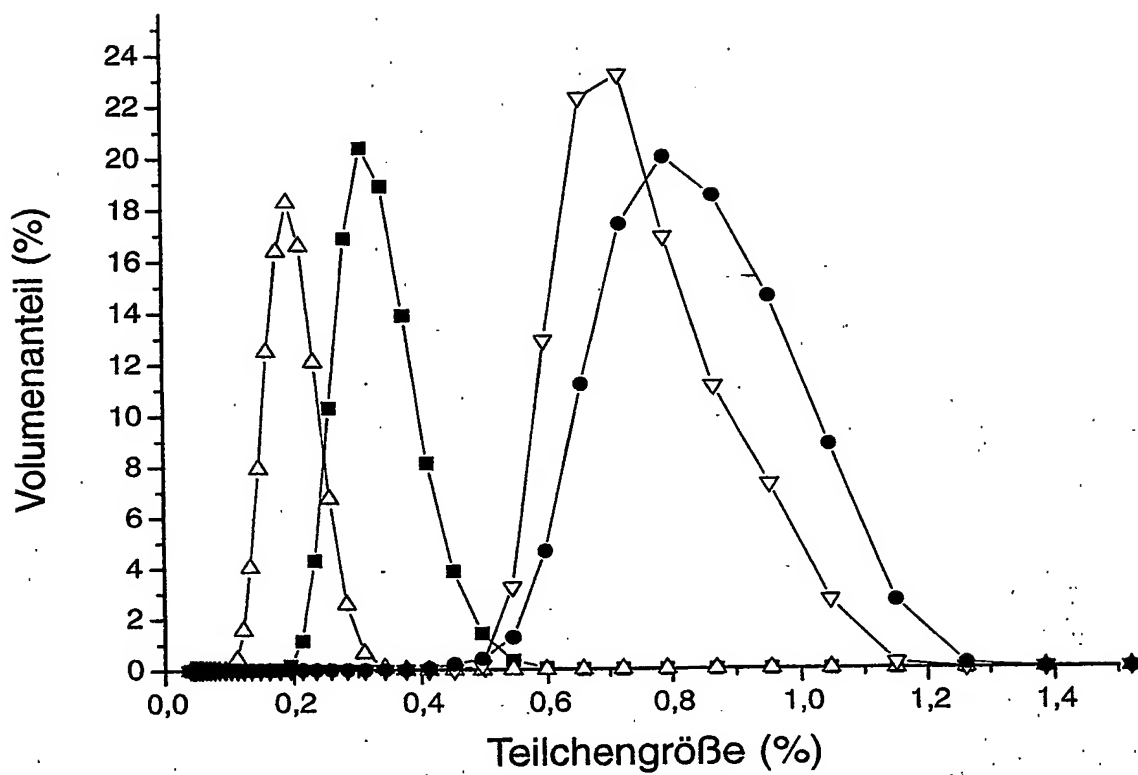
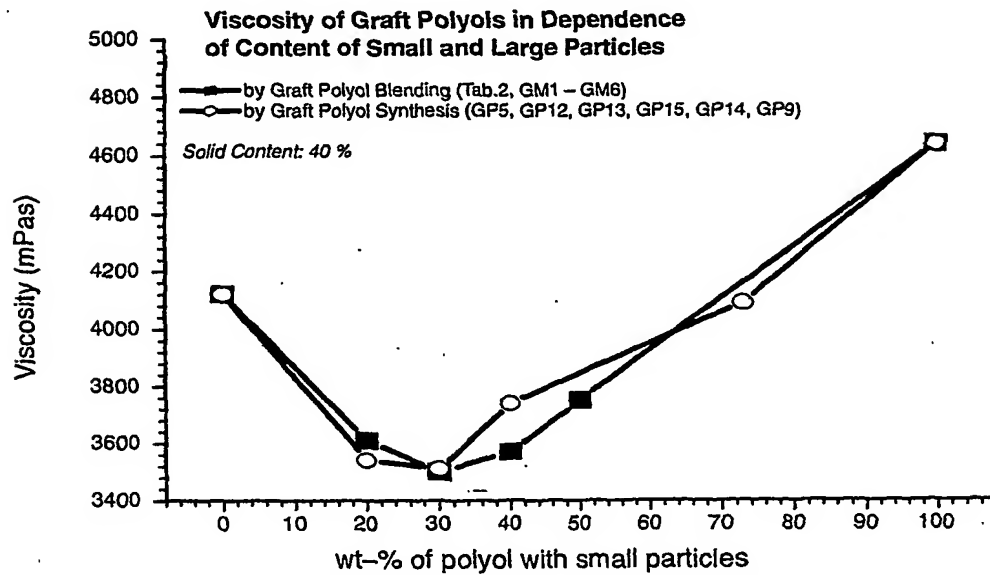


Bild 5: Viskosität von Graftpolyolen in Abhängigkeit vom Anteil an kleinen und großen Teilchen



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No

PCT 03/02576

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/40 C08G18/65 C08G18/69 C09J175/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 02 066533 A (KELLY DAVID J ; W T BURNETT & CO (US)) 29 August 2002 (2002-08-29). page 2, line 25 - page 4, line 9 page 6, line 25 - page 7, line 11 abstract; claims 1-58; examples 1-61	1-16
X	US 6 355 760 B1 (PAPON ERIC ET AL) 12 March 2002 (2002-03-12) column 1, line 45 - line 58 column 2, line 8 - column 3, line 62 abstract; claims 1-11; examples 1-3	1-16
X	US 6 201 035 B1 (FISHBACK THOMAS L ET AL) 13 March 2001 (2001-03-13) column 1, line 40 - column 2, line 39 column 3, line 48 - column 5, line 16 abstract; claims 1-22; examples 1-4	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 June 2003

Date of mailing of the international search report

20/06/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glomm, B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No  
PCT/ 03/02576

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 02066533	A	29-08-2002	US	2002156141 A1	24-10-2002
			WO	02066533 A1	29-08-2002
US 6355760	B1	12-03-2002	FR	2772781 A1	25-06-1999
			AU	1438999 A	19-07-1999
			WO	9933896 A1	08-07-1999
			GB	2348204 A , B	27-09-2000
US 6201035	B1	13-03-2001	CA	2380301 A1	29-11-2001
			WO	0190210 A1	29-11-2001

## INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Internationales Aktenzeichen

PO 03/02576

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/40 C08G18/65 C08G18/69 C09J175/14

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 02 066533 A (KELLY DAVID J ;W T BURNETT & CO (US)) 29. August 2002 (2002-08-29) Seite 2, Zeile 25 -Seite 4, Zeile 9 Seite 6, Zeile 25 -Seite 7, Zeile 11 Zusammenfassung; Ansprüche 1-58; Beispiele 1-61	1-16
X	US 6 355 760 B1 (PAPON ERIC ET AL) 12. März 2002 (2002-03-12) Spalte 1, Zeile 45 - Zeile 58 Spalte 2, Zeile 8 -Spalte 3, Zeile 62 Zusammenfassung; Ansprüche 1-11; Beispiele 1-3	1-16

-/--



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Juni 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/06/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Glomm, B

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 201 035 B1 (FISHBACK THOMAS L ET AL) 13. März 2001 (2001-03-13) Spalte 1, Zeile 40 -Spalte 2, Zeile 39 Spalte 3, Zeile 48 -Spalte 5, Zeile 16 Zusammenfassung; Ansprüche 1-22; Beispiele 1-4 -----	1-16

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PC 03/02576

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 02066533	A	29-08-2002	US	2002156141 A1	24-10-2002
			WO	02066533 A1	29-08-2002
US 6355760	B1	12-03-2002	FR	2772781 A1	25-06-1999
			AU	1438999 A	19-07-1999
			WO	9933896 A1	08-07-1999
			GB	2348204 A , B	27-09-2000
US 6201035	B1	13-03-2001	CA	2380301 A1	29-11-2001
			WO	0190210 A1	29-11-2001